This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

WIDENER LIBRARY
HX GFKR %

Digitized by Google

Sci 1233.112

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787-1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES

INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

—

3me ANNÉE

TOME TROIS

Digitized by Google

Corbeil. — Imprimerie Éd. Crété

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

PRODUITS CHIMIQUES, MATIÈRES PREMIÈRES

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION et APPRÊT DES FIBRES TEXTILES ET DU PAPIER, etc.

FONDÉE PAR : HORACE KŒCHLIN ET LÉON LEFÈVRE

DIRECTEUR : **LÉON LEFÈVRE**

Principaux Collaborateurs :

FRANCE : **Blondel (Emile)**, Chimiste manufacturier, Vice-président de la *Société industrielle* de Rouen. — **Dosne**, Chimiste coloriste à Rouen. — **Grimaux (Ed.)**, Membre de l'Institut, à Paris. — **Haller**, Membre correspondant de l'Institut, professeur à la *Sorbonne*. — **Lauth (Ch.)**, Directeur de l'*École de chimie industrielle* de la ville de Paris. — **Persoz**, Directeur de la Condition des laines et des soies, à Paris. — **Piequet (O.)**, Chimiste coloriste, Vice-président du comité de chimie de la *Société industrielle* de Rouen. — **Prud'homme**, ancien élève de l'École polytechnique, à Paris. — **Seyewetz**, Sous-directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon — **Sisley**, Chimiste coloriste à Lyon. — **Vignon (L.)**, Professeur à l'*Université* et Directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — ALLEMAGNE : **Buntrock** et **Jaek** Chimistes techniques à Elberfeld. — **Duret**, Chimiste à Offenbach. — **Witt (Otto. N.)**, Professeur à la *Königl. technischen Hochschule*, à Berlin. — ALSACE-LORRAINE : **G. Forel**, Chimiste à Strasbourg. — **Noelting**, Directeur de l'*École de chimie* de Mulhouse. — **Scheurer (Albert)**, Secrétaire du comité de chimie de la *Société industrielle* de Mulhouse. — **Schmid (Henri)**, Chimiste à Mulhouse. — **Stamm**, Chimiste de la maison Gros-Roman à Wesserling. — **Wehrlin**, de la maison Weis-Friess, à Mulhouse. — ANGLETERRE : **Cross** et **Bevan**, Chimistes à Londres. — **Hummel**, Professeur de teinture au *Yorkshire College*, à Leeds. — **Knecht**, Professeur de chimie à la *Technical School*, à Manchester. — **R. G. Lévy**, Chimiste à Manchester. — **Meldola**, Membre de la Royal Society, Professeur de chimie à Londres. — **Sansone**, Chimiste coloriste à Manchester. — AUTRICHE : **Brandt (Ch.)** Chimiste de la maison Leitenberger à Cosmanos-Josefsthal. — **Friedlaender (P.)**, Professeur au *Technologischen gewerbe-Museums*, à Vienne. — BELGIQUE : **Gillet**, Professeur de chimie à l'*École supérieure des fibres textiles* à Verviers. — ESPAGNE : **E. Schultz**, Chimiste à Barcelone. — ÉTATS-UNIS : **Schaeffer**, Chimiste des Manchester Mills, à Manchester N. H. — ITALIE : **Caberti**, Chimiste coloriste à Messine. — MEXIQUE : **Pick**, Chimiste de l'Établissement d'impression de *Rio Blanco* (Orizaba). — RUSSIE : **Binder**, Chimiste de la maison Émile Zundel, à Moscou. **Schaposchnikoff**, *Institut technologique de l'Empereur Nicolas Ier*, à St-Pétersbourg. — **Triapkine**, Chimiste coloriste à Ivanovo-Périelasvy. — SUISSE : **Gnehm**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Nietzki**, Professeur de chimie à l'*Université* de Bâle. — **Lunge**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Reverdin**, Chimiste à Genève. — TURQUIE : Dr **Nicolle**, Directeur de l'*Institut impérial de Bactériologie* de Constantinople.

TOME TROISIÈME

FORMANT

L'ANNÉE 1899

PARIS

AU BUREAU DE LA REVUE : 23, CHAUSSÉE D'ANTIN

Et chez MASSON et Cie, éditeurs, 120, Boulevard Saint-Germain.

1899

Digitized by Google

Sci 1280.112

HARVARD COLLEGE LIBRARY
DEGRAND FUND
Oct. 10, 1924

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année — N° 25. — Tome III — 1er janvier 1899

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES COULEURS (1)

MOYENS DE MESURE

Par MM. Albert SCHEURER et Albert BRYLINSKI.

Cette note fait suite à un exposé général, publié sous le même titre dans le bulletin d'avril-mai 1898, p. 119. (Voy. *R. G. M. C.* 1898, p. 271).

On nous permettra de revenir avec plus de détails sur les méthodes qui y sont indiquées.

Méthode primitive.

La méthode employée depuis de longues années dans la maison Scheurer, Lauth et Cie, consiste à soumettre simultanément à l'insolation les couleurs dont on veut déterminer la résistance et une gamme d'indigo composée de trois tons : un foncé, un moyen et un clair.

On n'expose à la lumière que la moitié des échantillons et des normes d'indigo, l'autre moitié étant recouverte d'un carton protecteur assez opaque pour exclure toute action lumineuse.

On arrête l'opération quand l'indigo clair est détruit à moitié, ce dont on juge à l'œil.

Les échantillons de couleurs et les normes d'indigo offrent donc, à côté de la partie insolée, une surface égale de leur couleur primitive qui permet d'estimer la valeur de la dégradation produite sur chacun d'eux.

On juge, ainsi, que la couleur essayée possède une résistance supérieure, égale ou inférieure à celle du bleu d'indigo foncé, moyen ou clair, et qu'elle rentre dans l'une des quatre classes désignées sous la qualification de *bon teint*, *moyen teint*, *petit teint*, *faux teint* ; le bon teint correspondant à une résistance au moins égale à celle du bleu d'indigo foncé, le moyen à celle du bleu moyen, le petit teint à celle du bleu d'indigo clair, enfin, le faux teint à toute résistance inférieure à celle de ce dernier.

La résistance des couleurs à l'action des radiations solaires variant avec la hauteur du ton, la gamme d'une même couleur offre souvent, comme l'indigo lui-même, les quatre types de résistance. Il s'ensuit que l'on ne peut, d'une façon absolue, taxer une couleur de *bon teint* sans indiquer à quel ton s'arrête cette qualité, et que, dans l'essai de résistance d'une couleur, il faut la comparer, quelle que soit sa hauteur de ton, avec les mêmes normes d'indigo et conclure qu'elle est bon teint jusqu'à telle coupure, moyen ou petit teint jusqu'à telle autre, ou faux teint à partir de tel échelon de sa gamme.

Méthode nouvelle.

Détermination de la quantité d'indigo contenue dans les normes par unité de surface. — Pour donner plus de précision à la méthode précédente et la rattacher à une donnée scientifique, nous avons cherché à connaître la quantité d'indigotine en présence sur les trois normes par unité de surface, et, dans ce but, nous nous sommes servi d'un procédé expérimental publié récemment par M. Albert Brylinski et qui repose sur l'extraction de l'indigotine au moyen de l'acide acétique cristallisable.

Nous avons trouvé, sur des échantillons de 75 p. 26 fils alsaciens, *par mètre carré*, les quantités suivantes :

Ech. n° 3, bleu foncé (2 trempes), 1 gr. 2 dosé à l'ac. acétique.

Ech. n° 2, bleu moyen (1 trempe), 0 gr. 51 dosé à l'ac. acétique.

Ech. n° 1, bleu clair, 0 gr. 26 dosé au colorimètre (1).

Préparation des normes d'indigo. — On teint le petit bleu en une trempe, le bleu moyen en deux trempes, le bleu foncé en quatre trempes, dans une cuve d'indigo dont on a suivi la marche aussi exactement que possible, de façon à faire cette teinture au moment où la cuve donne juste les tons voulus. On opère sur une pièce dont on détache successivement, après une, deux, quatre

(1) Ces travaux ont été publiés dans le *Bulletin de la Soc. industr. de Mulhouse*, 1898, p. 273 à 291.

(1) Cette méthode nouvelle est publiée plus loin.

Digitized by Google

trempes, les métrages voulus. On déverdit, lave, acide comme à l'ordinaire. On acide une seconde fois en acide oxalique, 10 gr. par litre à 50°, 1 heure, pour enlever les oxydes métalliques qui auraient échappé au premier acidage, puis on lave et sèche.

Les trois normes ainsi obtenues sont représentées par les échantillons nos 1, 2 et 3.

Mesure actinométrique basée sur la quantité d'indigo détruite par l'insolation. — INSOLATION DES NORMES. — On prépare, par tâtonnement, une série de normes dont on pousse l'insolation au 1/4, à la 1/2, aux 3/4. Ce travail se fait à l'œil. On contrôle par la méthode analytique, dont nous avons parlé, la quantité d'indigotine détruite sur 1 décimètre carré par l'action solaire et l'on crée, de cette façon, une série de types dont on connaît exactement la valeur d'insolation. Ce travail est fait une fois pour toutes. Les types de comparaison serviront à mesurer, avec toute l'exactitude que l'œil comporte, la valeur d'une insolation quelconque faite pendant une période donnée sur les normes d'indigo, et permettront de l'exprimer en grammes d'indigo détruit par décimètre carré. C'est une méthode actinométrique rapide, d'une exactitude limitée, mais suffisante pour les besoins de la pratique.

BASE SCIENTIFIQUE. — Il ne reste plus à connaître que la valeur de l'unité actinique par rapport à la quantité d'indigo détruite pour rattacher ces insolations à une base scientifique. C'est ce que nous essayons de réaliser avec l'appareil Marchand, en admettant, provisoirement, comme unité, *le centimètre cube d'acide carbonique dégagé par centimètre carré de surface d'insolation* et ramené à 0° à la pression de *760 millimètres de mercure.*

Quantité d'indigotine détruite par mètre carré de tissu, comparativement au volume d'acide carbonique dégagé dans l'appareil Marchand, sous l'influence d'une même insolation. — On insole trois grands échantillons de bleu indigo, de nuance moyenne, et on arrête l'action lumineuse (1) :

Pour le premier, lorsque la nuance paraît descendue de 1/4.

Pour le second, lorsque la nuance paraît descendue de 1/2.

Pour le troisième, lorsque la nuance paraît descendue de 3/4.

(1) Ces estimations n'ont pas d'importance et ne servent qu'à obtenir des différences d'insolations marquées. Nous relèverons, cependant, à titre de curiosité, les erreurs de l'œil dans l'estimation des insolations poussées au 1/4, à la 1/2 et aux 4/4, que l'analyse a révélées :

Les échantillons étant insolés au 1/4, à la 1/2 et aux 3/4, sur une face seulement, auraient dû perdre :

12,5 — 25 — 37,5 % de leur indigo,

ils ont perdu :

14 — 21 — 30 % de leur indigo.

Il s'ensuit que les erreurs de l'œil ont été les suivantes :

Dans l'insolation au 1/4, erreur 1,5 %
— à la 1/2, - 4,0 %
— aux 3/4, — 7,5 %

Les insolations faites sur quatre fois 6 décimètres carrés de tissu, pour chaque essai, on nettoie les échantillons à l'eau bouillante sur une plaque de verre, pour enlever les produits de décomposition, on sèche et on extrait l'indigotine qui y reste à l'acide acétique cristallisable.

On fait quatre dosages pour chaque essai.

Nous mettons, en regard de la quantité d'indigo détruite dans chaque essai, le nombre de centimètres carrés d'acide carbonique recueillis dans l'appareil Marchand après la destruction d'un même poids d'indigo pendant les trois phases de décoloration de la norme d'indigo moyen. Le gaz est ramené à 0° et à la pression de 760.

	Perte d'indigo par mètre carré.	Volume de CO^2 dégagé par centimètre carré d'insolation et correspondant à un même poids d'indigo détruit.	
Insolation au 1/4	0gr,166	78cc	p. le 1er quart.
— à la 1/2	0gr,25	79cc,5	2e —
— aux 3/4	0gr,36	123cc,5	3e —

Ces résultats se traduisent de la façon suivante :

	Gramme d'indigo détruit par mètre carré de bleu moyen.	Centimètres cubes d'ac. carbonique dégagé pendant cette destruction.
Insolation au 1/4	0gr,1	312cc
— à la 1/2	0gr,1	318cc

Si l'on prend la valeur moyenne du nombre de centimètres cubes d'acide carbonique, on trouve que, dans les conditions de nos expériences, la destruction de 0 gr. 1 d'indigotine par mèt. car. de tissu teint en bleu moyen correspond à un dégagement de 315 centimètres cubes d'acide carbonique par cent. carré d'insolation.

Les deux premières insolations donnent des volumes d'acide carbonique assez concordants, la troisième donne un écart considérable, mais il faut observer que les produits de la destruction de l'indigotine restent en présence pendant l'insolation et forment, incontestablement, un enduit protecteur de nature à vicier les résultats (1).

C'est une raison pour ne pas accorder à la concordance des deux premiers résultats un degré d'exactitude trop absolu.

Méthode d'insolation. — On place les échantillons à insoler et les trois normes d'indigo sous verre, dans un cadre de photographe. Les cadres, placés sur un plateau incliné à 45°, sont exposés au midi.

Le récipient de l'appareil Marchand (2), orienté identiquement de la même façon, se compose d'un flacon plat dont la face destinée à l'insolation est composée d'une glace absolument plane. Il est protégé contre la lumière par une enveloppe de fer-blanc dans laquelle se trouve découpée une surface d'insolation me-

(1) La pratique nous avait fait admettre, depuis des années, que l'insolation des normes d'indigo devait être arrêtée au plus tard au moment où la norme semblait décolorée à moitié.

(2) Cet appareil a été construit par M. Démichel, successeur de Salleron, 24, rue Pavée au Marais à Paris.

Digitized by Google

surant 4 centimètres carrés. (L'enveloppe de fer-blanc ne doit pas être noircie, elle doit rester brillante.)

L'acide carbonique est recueilli dans une éprouvette graduée préalablement remplie de glycérine saturée d'acide carbonique. Cette précaution n'est utile que dans des expériences de haute précision; on sait, en effet, que la glycérine dissout des quantités très faibles de ce gaz.

On pousse l'insolation jusqu'à ce que la norme d'indigo clair soit décolorée à moitié, ou bien, en se guidant sur l'appareil Marchand, jusqu'à ce qu'on ait recueilli un nombre de centimètres cubes équivalant à ce degré d'insolation. Si la couleur n'a pas souffert, on continue jusqu'à ce qu'on ait recueilli un nombre de centimètres cubes double, ou que la norme d'indigo moyen soit décolorée à moitié. S'il faut pousser l'insolation plus loin, on remplace les normes et on continue l'expérience.

L'avantage de ce système est d'offrir un contrôle des normes par les indications de l'appareil Marchand et de permettre d'évaluer l'action solaire à la fois en fraction de gramme d'indigo détruit et en centimètres cubes d'acide carbonique dégagé par l'oxalate ferrique. Ces deux indications, dans une opération bien faite, doivent rester dans le même rapport en se contrôlant l'un l'autre.

Remarques sur le procédé actinométrique de Marchand. — Ce procédé, expérimenté par son auteur dès 1868, n'a pas reçu la sanction d'une longue pratique. Il existait, en effet, une raison majeure qui s'opposait à son emploi : c'est le manque de données scientifiques concernant la marche de la réaction exercée par la lumière sur l'oxalate ferrique. Cette étude, longue et difficile, a été exécutée en 1894 par M. Lemoine. On la trouve dans les *Annales de chimie et de physique*, 1895, t. VI, p. 433. Nous en extrayons les conclusions les plus intéressantes au point vue de notre étude :

Jusqu'à 50°, l'action de la chaleur est nulle.

Quand le dégagement de CO^2 est faible, les mesures sont moins exactes que quand la réaction marche avec vivacité; il se produit des phénomènes de sursaturation de la glycérine.

Avec le chlorure ferrique 1/20 normal, il faut une épaisseur de 25 mill. pour absorber le bleu.

Avec le chlorure ferrique 1/2 normal, il faut une épaisseur de 4 mill. pour absorber presque tout le bleu.

Lois. — I. L'installation préalable de chacun des réactifs séparés n'a qu'une influence nulle ou très minime.

II. Quant au retard dans l'action initiale, l'expérience a démontré qu'il n'y a qu'un travail moléculaire insignifiant nécessaire pour la mise en train de la réaction.

III. La lumière agit à peu près de même sur des mélanges actifs anciens et récents.

IV. L'intensité de la réaction chimique effectuée par la lumière n'est que peu modifiée par la température à laquelle on maintient le mélange sensible.

Il faudrait, à 65°, environ 9 h. pour décomposer *un centième* de la masse; à 49°, 149 h.; à 15°, 125,900 h.

V. *Perte d'intensité lumineuse par le trajet dans différents corps transparents.* Cet affaiblissement est indépendant de l'épaisseur traversée. Il résulte donc des réflexions sur les parois.

La perte de lumière, après son passage à travers une cuve rectangulaire remplie d'eau distillée, se montre, en général, de 10 %.

La perte de lumière à travers deux plaques de verre blanc parallèles est beaucoup plus forte que s'il y avait de l'eau dans l'intervalle.

La perte de lumière à travers une seule plaque de verre blanc est à peu près la même qu'à travers une cuve rectangulaire remplie d'eau soit 10 % environ.

La transparence de l'eau distillée, au point de vue de l'action chimique étudiée, est presque complète.

Avec des dissolutions plus ou moins étendues, il faut, pour obtenir une même transmission, prendre des épaisseurs proportionnelles aux dilutions.

Avec un grand excès d'acide oxalique, il se forme un dépôt jaune d'oxalate ferreux.

Un petit excès de chlorure ferrique modifie très peu la réaction. Quand le chlorure est en excès, il y a un petit retard.

En présence d'HCl, la réaction est retardée. De même en présence de chlorure alcalin.

Dans la belle saison, avec un ciel pur, entre 10 h. et 3 h., les variations dans la composition de la lumière sont très restreintes.

La température à laquelle est maintenu le mélange actif, entre 0 et 50°, n'a qu'une action très minime sur la décomposition pour une même intensité solaire.

Il résulte de ces conclusions que l'on peut, aujourd'hui, considérer cette réaction comme susceptible de donner des résultats concordants lorsqu'elle se passe dans les conditions voulues, qu'il est facile de réaliser.

Recette de l'oxalate ferrique. — M. G. Lemoine recommande la composition suivante :

63 gr. acide oxalique + eau pour faire 1 lit.

56 gr. fer métallique à l'état de chlorure ferrique + eau pour faire 1 lit.

Mélanger les deux solutions à volumes égaux et pratiquer l'insolation sur une épaisseur de liquide supérieure à 4 millimètres.

Expériences faites avec l'appareil Marchand en 1897-1898. — Nous donnons ci-dessous les résultats d'expériences actinométriques faites avec l'appareil Marchand, pendant une série de mois d'été, d'automne et d'hiver, afin qu'on puisse se rendre compte des variations qui se produisent d'un jour à l'autre dans cet ordre de phénomènes. Pour rendre les différences plus saisissantes, nous nous bornons à indiquer,

Digitized by Google

pour chaque mois, l'insolation diurne la moins active et celle qui l'a été le plus.

Ces chiffres sont divisés, pour chacune de ces deux journées, par le nombre d'heures d'insolation, de façon à exprimer le nombre de centimètres cubes d'acide carbonique dégagés par heure et par centimètre carré d'insolation.

Nous y ajoutons la moyenne mensuelle, qui n'est pas absolue, attendu que l'appareil ne fonctionne, de propos délibéré, que lorsque la pluie n'est pas à craindre, et l'on n'a pas fait d'expérience les dimanches et jours de fête.

Mois.		C. de CO^2 par heure et par centim. carré.
1897 Juillet.....	Maximum...	2,52[1]
	Minimum...	0,07
	Moyenne....	0,91
Août.....	Maximum...	6,20
	Minimum ..	0,09
	Moyenne...	1,65
Septembre...	Maximum...	4,55
	Minimum...	0,—
	Moyenne....	1,74
Octobre.....	Maximum...	3,04
	Minimum...	0,04
	Moyenne...	1,56
Novembre...	Maximum...	2,77
	Minimum...	0,06
	Moyenne....	0,59
Décembre...	Maximum...	2,36
	Minimum...	0,—
	Moyenne....	0.75
1898 Janvier.....	Maximum...	2,17
	Minimum...	0,25
	Moyenne....	1,14
Février.....	Maximum...	2,42
	Minimum...	0,25
	Moyenne....	1,07

On voit que les insolations diurnes ont oscillé, pour le mois d'août 1897, entre 9 et 620, et l'on voit à quel point est vicieux le système généralement employé, qui consiste à définir la résistance d'une couleur par le nombre de jours d'exposition à la lumière qu'on lui a fait subir.

Observations sur la précision des résultats obtenus avec l'appareil Marchand. — Cet appareil semble fonctionner avec régularité à la lumière diffuse et même au soleil, lorsque l'action des rayons solaires n'est ni trop violente ni trop faible.

La décoloration des normes d'indigo arrêtées au même point, en se guidant uniquement sur es indications de l'appareil Marchand, nous la donné des séries entières d'essais concordants. Mais nous avons constaté un écart considérable entre une insolation faite au mois de juillet et une autre faite au mois de janvier. La première a eu lieu par les plus fortes chaleurs et n'a duré que très peu de jours ; la seconde, pendant la période la plus froide, s'est prolongée des semaines. Les normes d'indigo sont décolorées au même point et les volumes d'acide carbonique sont dans le rapport de 23 (hiver) à 32 (été), c'est-à-dire que, dans l'insolation du mois de juillet, on a dépassé la limite au-dessus de laquelle la réaction solaire sur l'oxalate ferrique subit un entraînement qui fausse les résultats.

Pour obvier à cet inconvénient et, comme on ne peut change l'orientation de l'appareil, qui doit rester identique à celle des échantillons, il ne reste que la ressource de diminuer, dans un rapport connu, la force de l'insolation en la tamisant au travers d'un écran diffuseur et d'appliquer cette précaution chaque fois qu'il y a du soleil.

Nous reviendrons sur cette question lorsque les essais sur ce sujet seront terminés et que nous serons à même d'indiquer la marche à suivre pour se mettre à l'abri des erreurs.

En résumé, nos essais d'insolation se font sous verre, en présence des trois normes d'indigo et avec le contrôle des indications de l'appareil Marchand. Nous arrivons ainsi à exprimer la valeur d'une insolation en fractions de gramme d'indigo détruit par mètre carré et en centimètres cubes d'acide carbonique dégagé par centimètre carré d'insolation.

Rien ne serait plus facile que de traduire cette dernière donnée, soit en calories, comme l'a fait Marchand, soit en toute autre unité actinique (1), si l'on voulait donner une expression scientifique à ce genre d'expériences (2).

Mais il ne faut pas perdre de vue que les calories dégagées par l'insolation de la liqueur ferrique n'ont aucun rapport avec les réactions thermiques qui accompagnent la décoloration des couleurs.

Résumé. — Le présent travail a pour but de faire connaître une méthode pratique d'évaluer la solidité d'une couleur quelconque en l'insolant simultanément avec trois échantillons d'indigo cuvé :

L'indigo foncé représentant le *bon teint*,
L'indigo moyen représentant le *moyen teint ;*
L'indigo clair représentant le *petit teint*.

Toute résistance inférieure à celle de ce dernier échelon est considérée comme *faux teint*.

Toute résistance supérieure à celle du bleu d'indigo foncé est considérée comme *grand teint*.

La comparaison de l'action exercée par la lumière sur l'ensemble de ces échantillons permet de faire rentrer la résistance de toute couleur ayant subi la même action solaire dans l'une des cinq classes suivantes :

Grand teint.... Résist. sup. à celle du bleu d'indigo foncé.
Bon teint..... — égale — —
Moyen teint.... — égale au bleu d'indigo moyen.
Petit teint..... — égale au bleu d'indigo clair.
Faux teint..... — inférieure —

Rapport entre ces qualifications et la quantité d'indigo détruite par mètre carré de bleu cuvé moyen. — Nous avons trouvé, pour la décoloration apparente de la moitié de l'indigotine contenant le bleu moyen :

Indigotine primitivement en présence. 0 gr. 51 par m. c.
Indigotine détruite..... 0 gr. 25 —

Rapport de l'indigotine détruite au volume d'acide carbonique dégagé par l'appareil Marchand. — 0 gr. 1 d'indigotine détruite par mètre carré = 312 à 318 c. c. d'ac. carbonique dégagé par 1 c. carré d'insolation dans l'appareil Marchand. Le gaz étant ramené à 0° et 760^{mm} de mercure. Ce dernier résultat demande à être vérifié et nous ne lui accordons qu'une valeur relative destinée à fixer les idées.

(1) Ces chiffres expriment bien la valeur relative des insolations d'un jour à l'autre. Nous avons dû, en raison de la grande variabilité de durée des insolations, d'un jour à l'autre faire la réduction par heure, autrement nos résultats n'eussent plus été comparables.

(1) Marchand indique que 1 000 c. c. d'acide carbonique dégagé représentent la libération de 1356 calories.

(2) Nous rappellerons que l'appareil Marchand n'enregistre que les radiations du groupe bleu, qu'on ignore si toutes les couleurs sont détruites par ces mêmes radiations, que cette étude n'est pas faite et qu'il serait prématuré d'adopter dès aujourd'hui une unité actinique quelle qu'elle soit.

Digitized by Google

INDIGOTINE FIXÉE SUR TISSU

SON DOSAGE PAR UN MOYEN COLORIMÉTRIQUE

Par M. Albert SCHEURER.

Le dosage de l'indigotine fixée sur tissu, par l'extraction au moyen de l'acide acétique cristallisable (1), constitue une méthode excellente lorsqu'elle s'applique à des tons foncés ou moyens. Par contre, elle ne permet pas la détermination précise de l'indigotine en nuances claires.

J'ai cherché, pour combler cette lacune, un procédé colorimétrique. Le problème consistait à trouver un dissolvant susceptible de faire entrer en solution à la fois l'indigotine et le tissu.

L'acide sulfurique à 49° B. ne dissout le coton que partiellement, même en 8 jours, à la température de 20° C. L'acide sulfurique à 54° B. le dissout (2) en moins d'une heure, mais avec une coloration qui s'accentue avec le temps et qui, au bout de 24 heures, possède la couleur d'un vin blanc clair.

L'acide sulfurique à 53° B. donne une coloration sensiblement plus claire et dissout la cellulose en 1 h. 1/2, à la température de 20° C. (Lorsqu'on opère à 0° C., la coloration est nulle, mais la dissolution exige plus de temps.)

La teinte que l'on obtient varie avec la quantité de coton dissous, et si l'on essaie de comparer la solution de deux échantillons de bleu de tons différents, on se heurte à une différence de nuance qui tient à ce que, dans les deux solutions, le poids de l'indigotine et celui de la cellulose ne sont pas dans le même rapport. Cette différence enlève toute précision aux expériences.

Pour obvier à cet inconvénient, il faut préparer des liqueurs renfermant, sous le même volume, le même poids de cellulose.

Voici une méthode qui donne de bons résultats :

On part d'un type de tissu teint en indigo et dont on a déterminé la teneur en indigotine par le procédé d'épuisement à l'acide acétique.

On découpe en carrés de 1 décimètre de côtés un échantillon du type, un échantillon du bleu à essayer et un échantillon de tissu blanc.

Cette opération se fait simultanément en superposant les échantillons et en opérant le coupage à la machine.

On suppose les trois tissus de même qualité. On dissout 1 décimètre carré de chacun d'eux dans 100 c. c. d'acide sulfurique à 53° B. et l'on fait un premier essai colorimétrique sur lequel on se base pour ajouter, dans la dissolution la plus foncée, la quantité d'acide sulfurique nécessaire à établir l'égalité de coloration des deux liqueurs. L'acide que l'on emploie dans ce but est celui dans lequel on a fait dissoudre l'échantillon blanc.

On obtient ainsi deux liqueurs à peu près pareilles, et dans lesquelles le rapport entre l'indigotine et la cellulose est sensiblement le même; il ne reste plus qu'à évaluer, au colorimètre (1), de petites différences.

Vérification de la méthode. — On prépare :

BLEU MOYEN, N° 1. — 1 décimètre carré de tissu teint en indigo moyen en *2 trempes*, renfermant 0 gr. 0051 indigotine dosée par la méthode à l'acide acétique. — Type.

BLEU FONCE, N° 2. — 1 décimètre carré de tissu teint en indigo foncé en *4 trempes*, renfermant 0 gr. 012 indigotine dosée par la méthode à l'acide acétique.

BLEU CLAIR, N° 3. — 1 décim. carré de tissu teint en indigo clair *1 trempe*, dont on veut connaître le teneur en indigotine.

Dans le cas particulier, l'essai préalable au colorimètre n'est pas nécessaire, parce que le nombre de trempes, qui est connu, donne, avec une approximation suffisante, le rapport de l'indigotine dans les trois échantillons.

On dissout :

A. — 1 décimètre carré du n° 3 dans 100 c. c. d'acide sulfurique à 53°.

B. — 1 décimètre carré du n° 1 et 1 décimètre carré de tissu blanc dans 200 c. c. d'acide sulfurique à 53°.

C. — 1 décimètre carré du n° 2 et 3 décimètres carrés de tissu blanc dans 400 c. c. d'acide sulfurique à 53°.

De cette façon, on obtient trois solutions à peu près à la même concentration en indigo et renfermant la même proportion de cellulose.

Examen de ces trois solutions au colorimètre.

Comparaison des solutions A *et* B *au colorimètre.*

$A = 25$ divisions.	Dosé : 0gr,0052 indigotine.
$B = 30 - 30\ ^1/_4 - 30$ fort, $- 30$ faible.	Dosé : 0gr,012 ; trouvé : 0gr,01248.

Comparaison des solutions A *et* C.

$A = 25$ divisions.	Dosé : 0gr,0052 indigotine.
$B = 26,26$.	Trouvé : 0gr,0027 —

Donc, la quantité d'indigotine contenue dans l'échantillon bleu clair C est très sensiblement

(1) Albert Scheurer et Albert Brylinski (travail précédent).

(2) Ces dissolutions ne sont jamais parfaites, mais le trouble qui s'y établit est faible et le produit insoluble se dépose très vite.

(1) L'appareil que j'emploie dans ces essais est le colorimètre Dubosq (maison Pellin).

Digitized by Google

égale à la moitié de celle que renferme l'échantillon moyen A.

Cette méthode permet d'évaluer l'indigotine à moins de 5 °/₀ près, quand les opérations sont bien faites (1).

Dosage de l'indigotine en présence sur le tissu par comparaison avec une solution sulfurique d'indigotine. — Lorsqu'on ne possède pas de type de bleu d'indigo cuvé dont la teneur de la matière colorante a été déterminée par la méthode d'extraction à l'acide acétique cristallisable, on peut avoir recours à une solution d'indigotine pure dans l'acide sulfurique.

A cet effet, on introduit 1 gr. d'indigotine pure dans 100 c. c. d'acide sulfurique à 60° B. On chauffe 1 h. au bain-marie bouillant, pour opérer la dissolution, puis on met la solution au volume d'un lit. avec de l'acide à 53° B. Si l'on emploie, pour faire cette dissolution, de l'acide sulfurique trop concentré, on obtient une liqueur d'un bleu trop vif et trop violacé pour pouvoir être comparé rigoureusement avec le produit de la dissolution dans l'acide sulfurique à 53° B. des échantillons teints en indigo.

La *solution type* contient, en volume, 1/1000 d'indigotine.

Vérification de la méthode. — Solution A. — On dissout 1 décimètre carré de bleu moyen dans 100 c. c. d'acide sulfurique à 53° B. Cette quantité de tissu = 0 gr. 0052 d'indigotine dosée par la méthode d'épuisement à l'acide acétique.

Solution B. — D'autre part, on étend au 1/10 avec de l'acide à 53°, une certaine quantité de la *solution type* d'indigotine et on en mesure :

50 c. c. = 0 gr. 0005 indigotine. On y ajoute
50 c. c. d'acide sulfurique à 53° et on y fait dissoudre
1 décimètre carré de tissu blanc (75 P. 26 f. Alsace).

La solution A renferme 0 gr. 0005 indigotine,
La solution B renferme 0 gr. 00052 indigotine.

Comparaison colorimétrique des solutions A *et* B.

A = 15 divisions.
B = trouvé 15 — 15 faible — 15.

L'essai colorimétrique indique l'identité : l'erreur est de 4 °/₀, mais elle peut provenir aussi, en partie, du fait que les échantillons d'un décimètre carré découpés sur le tissu bleu cuvé ne renferment pas identiquement la même quantité d'indigotine, parce qu'ils n'ont pas le même poids.

INDIGO FIXÉ SUR TISSUS

SON DOSAGE PAR LE PROCÉDÉ D'EXTRACTION A L'ACIDE ACÉTIQUE

Par MM. Albert SCHEURER et Albert BRYLINSKI.

Le but de cette étude est de fixer, par des expériences directes, la quantité d'indigotine en présence sur le tissu teint en gros bleu, en bleu foncé et bleu moyen, et, par suite, de déterminer un point de départ pour le calcul des pertes réelles d'indigo inhérentes aux procédés de teinture et à l'emploi des diverses sortes d'indigo que l'on trouve dans le commerce.

Préparation des tissus. — Le tissu choisi pour ces essais est le 75/26 alsacien pesant, aux 100 mètres, 9k,300 en blanc. On lui fait subir, en grand dans une cuve d'indigo fraîche et en marche, le nombre de trempes voulues, en ayant soin de prélever, sur la même pièce et au fur et à mesure, les échantillons destinés aux essais, La cuve donne :

Le bleu moyen en 1 trempe (éch. n° 2).
Le bleu foncé en 2 trempes (éch. n° 3).
Le gros bleu en 4 trempes (éch. n° 4).

Après déverdissage, on acide et lave, puis on sèche.

(1) Je rappelle ici qu'une cause permanente d'erreur résulte de la variation du poids des carrés de tissu que l'on emploie pour faire les solutions. En opérant sur 5 décimètres carrés, comme nous l'avons fait, M. Brylinski et moi, dans le dosage de l'indigotine sur tissu au moyen de l'acide acétique, on restreindrait la limite des erreurs sensiblement aux environs de 3 °/₀.

Procédé de dosage. — Les expériences portent sur quatre échantillons de chacune des trois nuances et mesurant chacun 6 décimètres carrés. L'analyse est faite par la méthode à l'acide acétique décrite par M. Brylinski dans le *Bull. de la Soc. ind.* 1898, p. 33. (Voy. R. G. M. C. 1898, p. 52.)

RÉSULTATS :

Analyses.

Bleu moyen :	1re	Indigo sur 6dmq	0gr,0345,	par m. carré,	0gr,057
	2e	—	0gr,0310	—	0gr,052
	3e	—	0gr,0300	—	0gr,050
	4e	—	0gr,0305	—	0gr,051

En ne tenant pas compte du premier résultat, ce que la concordance des trois derniers nous autorise à faire, la moyenne est de 0gr,51, avec une errenr de 2 °/₀.

L'erreur provient, non de la méthode, qui est irréprochable, mais de la variation du poids du tissu sous l'unité de surface.

Analyses.

Bleu foncé :	1re	Indigo sur 6dmq	0gr,0735,	par m. carré,	1gr,225
	2e	—	0gr,0735	—	1gr,225
	3e	—	0gr,0700	—	1gr,158
	4e	—	0gr,0695	—	1gr,156

Moyenne : 1gr,2. — Erreur : 4 °/₀

Digitized by Google

Analyses.

Gros bleu :	1re Indigo sur 6dmq	0gr,1320, par m. carré,		2gr,20
	2e —	0gr,1310	—	2gr,18
	3e —	0gr,1295	—	2gr,16
	4e —	0gr,1310	—	2gr,18

Moyenne : 2gr,18. — Erreur : 2 %

Observation sur la méthode. — Il faut avoir soin de laver l'indigo à l'alcool et à l'éther avant de le peser. L'acide acétique extrait, en effet, soit du bouchon, soit du filtre, soit du tissu, une substance que l'eau précipite de sa dissolution acétique, tandis qu'elle reste en solution dans l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on ne pratique pas ces lavages avec les soins voulus, le dosage fournit toujours des chiffres trop forts.

Résultats. — En valeurs moyennes, nous avons trouvé :

Pour le bleu moyen.	0gr,51 par m. c., soit environ	5gr par k l. de tissu.	
— bleu foncé.	1gr,20 —	12gr	—
— gros bleu..	2gr,18 —	22gr	—

Note concernant les échantillons (nos 2, 3 et 4). — On a choisi des échantillons se rapprochant aussi exactement que possible de ceux sur lesquels ont porté les essais. La nuance gros bleu, que nous n'avons pu assortir sur 75 *p.* 26 fils, figure sur satin. C'est l'envers du tissu qui représente le ton véritable. Ces échantillons étant destinés à servir uniquement comme indication de nuance, ce changement de tissu est sans importance, mais il ne faut pas perdre de vue que les dosages ci-dessus se rapportent au tissu 75 *p.*26 fils alsacien.

EXPÉRIENCES SUR LA RÉSISTANCE DES COULEURS A LA LUMIÈRE (1)

Le rapport suivant présente les résultats obtenus en 1896-1897 et communiqués à la dernière session de la *British Association*. Le comité a étudié un grand nombre d'échantillons de laine et de soie teints avec des mat. col. nat. et artif. brunes et noires. Ils ont été exposés à la lumière dans les mêmes conditions que les échantillons des années précédentes : avec accès libre de l'air et de l'humidité.

Comme les années précédentes, un échantillon fut conservé à l'abri de la lumière, tandis que cinq autres furent exposés pendant des périodes de temps différentes.

On a choisi ces « périodes d'exposition » équivalentes à celles des expériences précédentes en ajoutant quelques échantillons « types » teints avec des couleurs déjà examinées. De cette façon, tous les résultats obtenus sont comparables.

Les échantillons exposés à partir du 22 juillet 96 ont été retirés aux dates suivantes : 22 août, 29 septembre, 5 novembre 1896 ; 22 mai, 6 septembre 1897. De ces cinq périodes d'exposition, les trois premières sont équivalentes, tandis que les périodes 4 et 5 produisent chacune une action décolorante quatre fois plus considérable que pendant l'une des premières périodes.

De sorte que chaque couleur a subi une action décolorante égale à 1, 2, 3, 7, 11 fois celle de la première période choisie du 22 juillet au 22 août 1896 (la période d'exposition équivalente de l'année précédente était du 11 juillet au 12 août 1895).

Les échantillons types et ceux exposés ont été insérés dans des livres pour permettre de les comparer facilement.

Dans les tableaux suivants, les couleurs sont divisées d'après leur résistance à la lumière, en cinq classes : très fugaces, fugaces, modérément solides, solides, très solides.

Les nombres placés devant les couleurs se rapportent à l'ordre des échantillons dans les livres. Les initiales L. L. renvoient au *Traité des matières colorantes* de Léon Lefèvre.

Pour les mat. col. qui exigent un mordant, celui-ci est indiqué entre crochets après le nom de la couleur.

(1) La partie de cet intéressant travail consacrée aux bleus et aux verts a paru dans la *R. G. M. C.*, I, p. 49.

Les couleurs marquées d'un astérisque (*) semblent un peu plus solides que celles de la classe où on les a placées.

MATIÈRES COLORANTES BRUNES.

Classe I. — **Couleurs très fugaces** (Laine).

Les couleurs de cette classe disparaissent si rapidement qu'à la fin de la première période (22 juillet à 22 août 96), il ne reste presque plus de couleur ou la nuance de ce qui reste est fortement altérée ; à la fin de la cinquième période (environ un an) il n'y avait plus traces de couleur, et les tissus de laine ne présentaient plus qu'une teinte jaunâtre, brunâtre ou grisâtre.

Couleurs azoïques. — Livre de laine XII.

Couleurs basiques.

1. *Brun pour cuir R* (constitution non publiée).
2. *Chrysoïdine AG* (aniline et *m.*-phénylènediamine : *L. L.*, 141, 443).
3. *Chrysoïdine FF* (aniline et *m.*-toluylènediamine : *L. L.*, 141).
8. *Brun pour cuir V* (const. non pub.).

Couleurs directes pour coton.

1. *Brun Titan Y* (const. non pub.).
2. *Brun Benzo 5R* (primuline et *m.*-phénylènediamine : voyez brun alcalin : *L. L.*, 560).
4. *Brun pour drap* (nuance rouge) :

(benzidine < ac. salicylique. / ac. α-naphtolsulfo N W. : *L. L.*, 289.)

13. *Benzo-brun G* (2 mol. ac. sulfanilique et brun de Bismarck : *L. L.*, 171).
25. *Brun de Hesse MM* :

(tolidine < résorcine ac.-sulfanilique. / résorcine ac.-sulfanilique : *L. L.*, 339.)

Couleurs azoxy.

Couleurs directes pour coton.

21. *Brun Mikado M* (const. non pub. ; *L. L.*, 23).

Digitized by Google

Notes. — Dans le cas des *Chrysoïdines AG* et *FF* et du *Brun pour drap*, les couleurs s'altèrent rapidement dans la première période, puis les couleurs ainsi altérées ne disparaissent que lentement sans plus changer de nuance.

Classe II. — **Couleurs fugaces** (Laine).

Les couleurs de cette classe sont très dégradées à la fin de la seconde période (22 août à 29 sept. 96). elles ont totalement disparu après un an d'exposition, il ne reste alors qu'une faible teinte brunâtre ou grise.

Couleurs azoïques. — Livre de laine XII.

Couleurs acides.

1. *Brun de résorcine* :
(résorcine < *m.*-xylidine. / ac. sulfanilique : *L. L.*, 195.)
2. *Brun solide G* (2 mol. ac. sulfanilique et α-naphtol : *L. L.*, 169).
4. *Brun acide G* (aniline et *m.*-diaminoazobenzène *p.*-monosulfonique : *L. L.*, 149),
7. *Brun de naphtylamine* (ac. naphtionique et α-naphtol : *L. L.*, 205).
8. *Brun sulfamine* (α-naphtylamine et composé bisulfitique du nitroso β-naphtol. Voy. *Brun naphtine* : *L. L.*, 1451).
9. *Brun acide R* (ac. naphtionique et chrysoïdine : *L. L.*, 207).
10. *Brun alcalin* (primuline et *m.*-phénylènediamine : *L. L.*, 560) (*Cette couleur est aussi indiquée dans la classe I sous le nom de Benzobrun 5R*, RL).
11. *Brun solide 3B* (ac. β-naphtylaminesulfonique Br. et α-naphtol : *L. L.*, 221).

Couleurs basiques. — Livre de laine XIII.

*1. *Brun au chrome RG* [Cr] (ac. naphtionique et α-naphtol) (Voy. *Brun de naphtylamine* : *L. L.*, 205).
*2. *Brun au chrome BO* [Cr] (const. non pub.).
*3. *Brun chrome R* [Cr] (Id).
4. *Brun noix* (*m.*-toluylènediamine et *m.*-toluylènediamine : *L. L*, brun de Manchester EE, 183).
*5. *Brun Bismarck 2 G* (*m.*-phénylènediamine et *m.*-phénylène diamine : *L. L.*, 261).
*6. *Brun pour cuir* (2 mol. acétyl-*p.*-phénylènediamine et 1 *m.*-phénylène diamine ; produit saponifié par HCl : *L. L.*, 261).
*7. *Brun pour cuir O* analogue au Brun pour cuir.

Couleurs directes pour coton.

8. *Diazochromine BS* (const. non pub.).
11. *Brun de toluylène R* (ac. sulfanilique et brun de Bismarck sulfoné : *L. L.*, 171).
15. *Brun direct Y* (ac. *m.*-aminobenzoïque et Brun de Bismarck sulfoné : *L. L.*, 407).
19. *Brun pour drap* (nuance jaune).
(Benzidine < ac. salicylique. / Dioxynaphtalène **2 : 7** : *L. L.*, 289.)
26. *Brun cachou* (Brun de Bismarck et *m.*-phénylènediamine : *L. L.*, 153, 407).
27. *Brun Congo VBB* (const. non pub.).
*28. *Brun cachou DDX* (Id.).
*29. *Brun cachou DDDX* (Id.).
*30. *Brun de Hesse B* (Id.).
*31. *Brun azoïque* (Id.).
*32. *Brun toluylène R* (Id.).
*33. *Benzo brun* (Id.).
*34. *Benzo brun BR* (Id.).
*35. *Benzo brun B* (ac. naphtionique et Brun de Bismarck : *L. L.*, 207).
*36. *Benzo brun NB* (const. non pub.).
*37. *Brun de toluylène M* (Id.).
*38. *Brun de toluylène B* (Id.).
*39. *Brun pour coton A* (Id.).
*40. *Brun pour coton N* (Id.).
42. *Brun de toluylène VO* (Id.).
44. *Brun de toluylène 2BO* (Id.).
46. *Benzo noir brun* (Id.).
47. *Brun sulfone R* (Id.).
*48. *Brun sulfone foncé* (Id.).

Couleurs directes pour coton développées.

2. *Brun diazo R extra* (const. non pub.), diazoté et développé avec le β-naphtol.
*3. *Brun Zambèse G* (const. non pub.) diazoté et développé avec la toluylènediamine.
4. *Brun diazo G* (const. non pub.), diazoté et développé avec le β-naphtol.
5. *Brun Zambèse 2 G* (const. non pub.), diazoté et développé avec la toluylènediamine.
6. *Brun diazo Y* (const. non pub.), diazoté et développé avec le β-naphtol.
7. *Brun diazo V* (const. non pub.), diazoté et développé avec le β-naphtol.
*8. *Brun diamine V*
(Benzidine < ac. aminonaphtolsulfonique. / *m.*-phénylènediamine : *L. L.*, 277.)
Diazoté et développé avec la phénylènediamine.

Matières colorantes naturelles.

Couleurs à mordants.

6. *Bois de Santal* [Cr], *Pterocarpus santalinus* (bois).
7. *Barwood* [Cr], *Baphia nitida* (bois).
8. *Ventilago* [Cr], *Ventilago madraspatana* (écorce de racine).
10. *Camwood* [Cr].
11. *Limawood* [Cr] [Cu], *Caesalpinia echinata* (bois).
*13. *Catechus* [Cr], *Areca catechu* (extrait).

Notes. — Le *brun pour cuir* et le *brun pour cuir O*, pourraient presque être placés dans la classe des couleurs « modérément solides ». Leur nuance devient quelque peu grisâtre pendant la première période, mais ensuite la couleur disparait très lentement, et au bout d'une année d'exposition, il reste encore une nuance brune grise assez bonne.

Classe III. — **Couleurs modérément solides** (Laine).

Les couleurs de cette classe sont dégradées d'une manière distincte à la fin de la seconde période (22 août au 29 sept. 1896); cette dégradation devient plus marquée à la fin de la troisième période (29 sept. au 5 nov. 96). A la fin de la quatrième période d'exposition (5 nov. 96 au 22 mai 97), il ne reste qu'une teinte pâle et toute la couleur a disparu

Digitized by Google

après un an, ou du moins n'en reste-t-il que des traces.

COULEURS AZOÏQUES. — LIVRE DE LAINE XII.

Couleurs acides.

*3. *Brun azoïque acide* (const. non pub.).
6. *Brun solide* (xylidinemonosulfonée et α-naphtol, *L. L.*, 197).
12. *Brun solide* (acide naphtionique et résorcine, *L. L.*, 207).
14. *Brun diamant* (const. non pub.) : *L. L.*, 1532.

Couleurs directes pour coton.

7. *Brun Congo G* :
(Benzidine < ac. salicylique. résorcineac. sulfanilique : *L. L.*, 171.)
9. *Brun thiazine G* (const. non pub.).
12. *Brun Congo R* :
(Benzidine < ac.-salicylique. résorcine-ac. naphtionique ou ac. L? : *L. L.*, 207.)
14. *Brun de Hesse 2 BV* (const. non pub.).
16. *Brun de Hesse 2 B* :
(Benzidine < résorcine ac. sulfanilique, résorcine ac. sulfanilique : *L. L.*, 277.)
17. *Brun thiazine R* (const. non pub.).
20. *Bronze diamine G* :
(Benzidine < ac. salicylique. ac. aminonaphtoldisulfonique H, azo *m.*-phénylènediamine.)
41. *Brun diamine M* :
(Benzidine < ac. salicylique. ac. aminonaphtolsulfo γ.)
43. *Brun diamine B* (Benzidine et ac. phénylamino naphtolsulfonique).
45. *Brun benzo foncé* (const. non pub.).

Couleurs directes pour coton développées.

*1. *Cachou diamine* (const. non pub.).
Violet de naphtylène diazoté et développé avec le carbonate de sodium (?): *L. L.*, 269.

COULEURS AZOXY.

Couleurs directes pour coton.

22. *Brun Mikado 2 B* (const. non pub.).
23. *Brun Mikado G* (Id.).
24. *Brun Mikado B* (Id.): *L. L.*, 13.

MATIÈRES COLORANTES NATURELLES.— LIVRE DE LAINE XIII.

Couleurs à mordants.

**Ventilago* [Cu] [Fe], *Ventilago madraspatana* (écorce de racine).
Bois de Santal [Cu] [Fe], *Pterocarpus santalinus* (bois).
Barwood, *Baphia nitida* (bois).
Camwood [Cu] [Fe].

Notes. — Le *brun diamine M* perd son ton rougeâtre et devient apparemment plus foncé pendant la première période; la couleur ainsi altérée disparaît lentement et, finalement, au bout d'une année, il reste une nuance gris brun pâle. Le *brun azoïque acide* devient jaunâtre pendant la première période, puis la couleur se dégrade lentement sans changer de ton et il reste à la fin de l'année un brun très pâle. Les *bruns Mikado* sont beaucoup moins solides à la lumière que les jaunes et les orangés Mikado; ils éprouvent un grand changement d'intensité pendant la première période, la couleur altérée étant plus jaune que la couleur originale; l'échantillon exposé pendant un an présente une couleur chaque mois.

CLASSE IV. — **Couleurs solides** (Laine).

Les couleurs de cette classe se dégradent peu pendant les première, seconde et troisième périodes. A la fin de la quatrième période d'exposition, les échantillons présentent une nuance pâle qui subsiste après une année d'exposition.

COULEURS AZOIQUES. — LIVRE DE LAINE XII.

Couleurs directes pour coton.

5. *Brun de toluylène G* (ac. toluylènediamine-sulfonique et *m.*-phénylènediamine).
6. *Brun direct pour coton R* (ac. amino-nitroso-stilbène disulfonique et aniline?)

MATIÈRES COLORANTES NATURELLES. — LIVRE DE LAINE XIII.

Couleurs sur mordants.

12. *Cochenille* (Cr) *Coccus cacti* (insecte).

CLASSE V. — **Couleurs très solides** (Laine).

Les couleurs de cette classe se dégradent d'une manière très régulière pendant les différentes périodes et il reste même après un an une assez bonne nuance.

COULEURS OXYCÉTONIQUES. — LIVRE DE LAINE XIII.

Couleurs à mordants.

Bordeaux d'alizarine B [Cr] [Cu] (Tétraoxy-anthraquinone-quinalizarine : *L. L.* 1350, 1377, 1421).
Bordeaux d'alizarine G et *G G* [Cr] [Cu].
Marron d'alizarine [Cr] [Cu] (aminopurpurine : *L. L.* 1330).
Brun d'alizarine [Cr] [Fe], diaminoalizarine.
Brun d'anthracène [Cr] [Fe] trioxyanthraquinone, 1.2.3. anthragallol : *L. L.* 1344)

MATIÈRES COLORANTES NATURELLES. — LIVRE DE LAINE XIII.

Racine de Morinda [Cr] [Cu] [Fe], *Morinda citrifolia* (racine).
Mang-Kudu [Cr] [Cu] [Fe], *Morenda umbellata* (racine d'écorce).
Racine de Chay [Cr] [Cu] [Fe], *Oldenlandia umbellata* (racine).
Munjeet [Cr] [Cu] [Fe], *Rubia cordifolia* (racine).
Garance [Cr] [Cu] [Fe], *Rubia tinctorum* (racine).
Lac Dye [Cr] [Cu] [Fe], *Coccus ilicis* (insecte).
Cochenille [Cu] [Fe], *Coccus cacti* (insecte).

COULEURS DIVERSES.

Couleurs formées par oxydation.

Chromogène I. Ac. chromotropique (dioxy-

Digitized by Google

naphtalène disulfonée **1 : 8 : 3 : 6**) oxydé avec le bichromate de potassium.

MATIÈRES COLORANTES NOIRES

Classe I. — **Couleurs très fugaces** (Laine).

Couleurs azoïques. — Livre de laine XIV.

Couleurs acides.

4. *Noir violet* (Voy. *Gris directs*: *L. L.*, 776).

Couleurs directes pour coton.

1. *Noir Nyanza B* (*p.*-phénylènediamine azo α-naphtylamine et ac. aminonaphtolsulfonique γ).
2. *Noir Tubora R* (const. non pub.).

Notes. — Pendant la première période, le *noir violet* vire à une couleur rouge vineuse terne.

Classe II. — **Couleurs fugaces** (Laine).

Couleurs azoïques. — Livre de laine XIV.

6. *Azonigrine R* (phénoldisulfazo-α-naphtylamine et β-naphtol).
12. *Noir pour laine* (aminoazobenzènedisulfoné et *p.*-tolyl-β-naphtylamine: *L. L.*, 227).
13. *Noir de jais G* (const. non pub.).
19. *Noir phénylène* (ac.-α-naphtylaminedisulfonique-azo-α-naphtylamine et diphényl-*m.* phénylène-diamine : *L. L.*, 251).
21. *Noir anthracite R* (ac. α-naphtylaminedisulfo et α-naphtylamine-azo-diphényl.*m.*-phénylènediamine).
26. *Noir azoïque acide B* (const. non pub.).
27. *Noir azoïque acide G* (Id.).

Couleurs directes pour coton.

10. *Noir intense direct T* (const. non pub.).
11. *Noir Colombia 2B* (Id.).
12. *Noir Colombia B* (Id.).
13. *Noir oxydiamine N* (Id.).
14. *Noir union S* (Id.).
16. *Noir oxydiamine SOOO* (Id.).
18. *Noir Colombia R* (Id.).

Couleurs directes pour coton développées.

1. *Noir diamine BH* :
(Benzidine < ac. aminonaphtolsulfo γ. / ac. aminonaphtodisulfo H.)
Développé avec développateur bleu solide AD.
2. *Noir diazo B* (Benzidine et ac. α-naphtylamine sulfonique *L.*). Développé avec le β-naphtol.
*3. *Noir diamine ROO* (Benzidine et ac. β-aminonaphtolsulfonique). Développé avec le développateur bleu solide AD : *L. L.* 277.
4. *Noir diazo R* (const. non pub.). Développé avec le β-naphtol.
6. *Noir diazo H* (const. non pub.). Développé avec le β-naphtol.
*8. *Noir diamine BO* (Ethoxybenzidine et ac. amidonaphtolsulfonique γ). Développé avec le développateur bleu solide AD : *L.L.* 297.

Oxazines.

Couleurs basiques.

1. *Noir pour coton* (const. non pub.).

Matières colorantes naturelles.

Couleurs à mordants.

Lemawood [Fe], *Caesalpina echinata* (bois).

Notes. — Les couleurs suivantes deviennent rougeâtres ou purpurines pendant la dégradation : *noirs azoïques acides B et G, noirs Colombia B et R, noir union S, noir oxydiamine SOOO, noir diamine RO et BO.* Le *noir direct intense T* prend une teinte olive.

Classe III. — **Couleurs modérément solides** (Laine).

Indulines. — Livre de laine XIV.

Couleurs acides.

*9. *Nigrosine.* Induline sulfonate de sodium : *L. L.*, 755.
10. *Noir brillant E B* (const. non pub.).

Couleurs basiques.

2*a*. *Nigrisine J.* Produit de condensation de la *p.*-nitrosodiméthylaniline.
3*a*. *Nigrisine.* Analogue à Nigrisine J. (Voy. *Gris directs* : *L. L.*, 776).

Couleurs azoïques.

Couleurs acides.

*5. *Noir naphtol 4R* (const. non pub.).
8. *Noir de jais R* (ac. aminoazobenzènedisulfonique-azo α-naphtylamine et α-naphtylamine.
11. *Noir naphtylamine*, α-naphtylaminedisulfonée-azo-α-naphtylamine et α-naphtylamine.
*41. *Noir acide B* (const. non pub.).
16. *Noir acide 2B* (Id.).
*17. *Noir naphtol 6B* (α-naphtylaminedisulfo-azo-α-naphtylamine et ac. -β-naphtoldisulfo R : *L. L.* 251).
*18. *Noir naphtol 3B* (const. non pub.).
*20. *Noir Victoria B* (ac. sulfanilique azo-α-naphtylamine et ac. β-naphtolsulfonique S : *L. L.*, 1532, 462).
*22. *Noir naphtol B* (ac. β-naphtylamine disulfonique γ-azo-α-naphtylamine et β-naphtoldisulfo R).
25. *Bleu noir Victoria nouveau* (const. non pub.).
28. *Noir naphtylamine 6B* (Id.).
*29. *Bleu noir Victoria* (Id.).
30. *Noir naphtylamine 4B* (Id.).
31. *Nouveau noir Victoria B* (Id.).
*32. *Noir Victoria G* (Id.).
*33. *Noir Victoria 5G* (Id.).
34. *Nouveau noir Victoria 5G* (Id.).

Couleurs basiques. — Livre de laine XIV.

*3. *Noir diazine* (Safranine et phénol).

Couleurs directes pour coton.

3. *Noir bleu benzo G* (Benzidine disul-

Digitized by Google

fonée < ac. α-naphtol sulfoNW. / α-naphtylamine-azo-ac. α-naphtolsulfo NW. >

4. *Noir bleu benzo R* :

(Tolidine < ac. α-naphtolfosulonique NW. / α-naphtylamine-α-azo-ac. naphtolsulfonique NW.)

5. *Noir benzo* (const. non pub.).
6. *Noir bemzo S extra* (Id.).
7. *Noir diamine jais OO* (Id.).
8. *Gris Chicago* (Id.).
9. *Noir diamine jais SS* (Id.).
15. *Noir diamine HW* (Id.).
17. *Noir bleu benzo 5G* (Benzidine disul-

fonée < ac. dioxynaphtalènesulfo S. / α-naphtylamine azo-ac.-dioxynaphtalènesulfonique S. >

Couleurs directes pour coton, développées.

6. *Noir brillant diazo B* (tolidine et ac. α-naphtylamine sulfonique L. Développé avec β-naphtol : *L. L.* 433).
7. *Noir brillant diazo R* (const. non pub.). Développé avec le β-naphtol.

Couleurs à mordants.

1. *Noir pour chrome* [Cr] (const. non pub.).
3. *Noir diamant* [Cr] (ac. aminosalicylique azo-α-naphtylamine et ac. α-naphtolsulfonique NW).
4. *Noir diamant NG* [Cr] (const. non pub.).
5. *Noir diamant GA* [Cr] (Id.).

Matières colorantes naturelles.

Campêche [Cr] [Fe*], *Hæmatoxylon campecianum* (bois).
Cochenille [Fe*], *Coccus cacti* (insecte).

Notes. — Les échantillons teints avec les deux *Nigrisines* sont des nuances grises moyennes; les nuances ne changent pas, et, à la fin de la troisième période, ils présentent encore des teintes gris pâle. Les couleurs suivantes ne changent pas non plus de nuance pendant la dégradation, et celle-ci se fait d'une manière si régulière qu'on pourrait presque les classer comme couleurs solides : — *Nigrisine, nigrosine, noir brillant EB, noir acide B, noir naphtol 3B et GB, noir Victoria B, G et 5G, noir bleu Victoria.* Le *noir diazine* prend, pendant la première période d'exposition, une apparence jaunâtre, puis se dégrade ensuite si lentement que même après un an il reste une nuance grise très nourrie.

Quelques colorants noirs artificiels de cette classe sont tout aussi solides à la lumière que le noir obtenu avec le campêche sur mordant de chrome; certains sont même plus permanents et ne prennent pas la teinte olive caractéristique des noirs campêche sur chrome dégradés. Le campêche donne, sur mordant de fer, un noir quelque peu plus solide que sur chrome; c'est aussi ce qui a lieu avec le noir pour chrome et les différentes marques de noir diamant.

CLASSE IV. — **Couleurs solides** (Laine).

COULEURS AZOÏQUES. — LIVRE DE LAINE XIV.

Couleurs à mordants.

5. *Noir pour chrome* [Fe] (const. non pub.).
6. *Noir diamant* [Fe] (ac. aminosalicylique-azo-α-naphtylamine et ac. α-naphtolsulfonique NW : *L. L.*, 233).
7. *Noir diamant N G* [Fe] (const. non pub.).
8. *Noir diamant GA* [Fe] (Id.).

COULEURS OXYCÉTONIQUES.

Couleurs à mordants.

* *Noir d'alizarine SW* [Cr] [Fe] (combinaison bisulfitique de la dioxynaphtoquinone).
* *Bordeaux d'alizarine G* [Fe] (const. non pub.).
* *Bordeaux d'alizarine B* [Fe] (tétraoxyanthraquinone **1 : 2 : 5 : 8** = quinalizarine).

CLASSE V. — **Couleurs très solides** (Laine).

COULEURS OXYCÉTONIQUES. — LIVRE DE LAINE XIV.

Couleurs à mordants.

Bordeaux d'alizarine GG [Fe] (const. non pub.).

Échantillons sur soie.

La plupart des couleurs précédentes ont aussi été teintes sur la soie et les échantillons exposés à la lumière à côté de ceux de laine. Les solidités relatives des différentes couleurs sur la soie sont généralement les mêmes que sur la laine; aussi une classification spéciale pour la soie n'a pas semblé nécessaire.

SUR LA PRÉPARATION DE LA MONOMÉTHYLORTHOTOLUIDINE [1]

Par **MM. R. GNEHM et E. BLUMER.**

Au cours d'un travail, dont les résultats seront publiés autre part, nous avons eu besoin de quantités considérables de monométhylorthotoluidine. Ce corps, n'étant point un produit du commerce, nous avons été obligés d'en préparer nous-même. Les résultats que nous avons obtenus dans l'étude des diverses méthodes de préparation de ce corps font l'objet de cette communication.

La monométhylorthotoluidine a été obtenue pour la première fois par Reverdin, Nœlting et Boasson (1) en méthylant l'orthotoluidine. Reinhardt et Stadel (2) l'ont préparée en chauffant les sels bromhydriques ou iodhydriques de

(1) Tiré de la dissertation de E. Blumer. Zurich, 1898.

(1) *Ber. d. deutschen chem. Ges.*, **11**, 2277.
(2) *Ber. d. deutschenchem. Ges.*, **16**, 29.

Digitized by Google

l'orthotoluidine avec de l'alcool méthylique à la température d'environ 45° C., et ont obtenu un rendement de 46% en outre, la monométhylorthotoluidine se forme en petite quantité, à partir de l'orthotolylglycine chauffée à la température de 200-210° C. (1).

Pour nous faire une idée claire de la formation de la monométhylorthotoluidine, nous avons étudié les divers modes de sa préparation, surtout au point de vue de leur rendement. Des nombreux essais que nous avons faits, nous ne citons que quelques-uns, qui se rapportent aux méthodes suivantes :

1) Préparation à partir de l'orthotoluidine, de l'acide sulfurique et de l'esprit de bois.

2) Formation à partir du chlorhydrate d'orthotoluidine et de l'alcool méthylique.

3) Préparation à partir de l'orthoformtoluide et de l'iodure de méthyle en solution alcoolique de potasse.

I. *Méthylation par l'acide sulfurique et l'alcool méthylique.* — Pour la fabrication industrielle de la monométhylaniline, l'aniline est chauffée, comme on sait, sous pression avec de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique.

Dans des conditions analogues, on peut aussi introduire des radicaux méthyliques dans le groupe amidé de l'orthotoluidine. Nous sommes même en mesure de dire qu'un procédé de fabrication se basant sur cette réaction est appliqué à l'industrie, depuis quelques années.

Nous avons procédé de la manière suivante : Un mélange, fait avec précaution, d'alcool méthylique et d'acide sulfurique est ajouté à l'orthotoluidine, qui se trouve dans un autoclave. On chauffe l'autoclave ainsi chargé tout un jour, on le laisse refroidir pendant la nuit et on soumet son contenu à l'analyse, le lendemain matin.

Dans l'autoclave qui était en notre disposition, les quantités suivantes des réactifs ont été employées pour obtenir la pression nécessaire :

800 gr. orthotoluidine.
240 gr. esprit de bois.
40 gr. acide sulf. concentré.

La température a été maintenue entre 280-300° durant 6-7 heures; la pression était de 26 atmosphères environ.

Le produit de la réaction a été soumis chaque fois à l'analyse quantitative de ses composants. Le dosage a été effectué d'après la méthode préconisée par Reverdin et de la Harpe (1) pour l'analyse de la monométhylaniline.

On obtient la somme d'amine primaire et d'amine secondaire en chauffant le mélange avec de l'anhydride acétique en excès; on ajoute de l'eau et l'on chauffe pour transformer l'excès de l'anhydride en acide acétique; on détermine ce dernier en le titrant par de la soude caustique. On trouve la quantité de l'amine secondaire en la transformant en nitrosamine; enfin l'amine tertiaire se calcule par différence.

Si, dans la titration de l'acide acétique, on emploie comme indicateur la phénolphtaléine, la fin de la titration n'est pas facile à reconnaître. Une petite faute dans la titration entraînant de notables différences dans le résultat en pour-cent, nous avons introduit une petite modification dans la manière de travailler. Un peu avant la fin de la titration, on ajoute à la solution quelques petits cristaux d'iodure de potassium et quelques centimètres cubes d'une solution concentrée d'iodate de potassium; l'acide acétique met en liberté une quantité d'iode exéquivalente, qui est titrée par une solution 1/10 normale de thiosulfate. En employant de l'amidon comme indicateur, on reconnaît la fin de la réaction avec une grande précision, ce qui rend la méthode de beaucoup plus exacte.

On trouve les résultats de nos essais dans les deux tableaux qui suivent :

(1) *Z. pr. chemie* (2), **38**, 303 (Abenius et Wiedmann).

(1) *Ber. d. deutschen chem. Ges.*, **22**, 1095.

	Orthotoluidine employée.	Esprit de bois.	Acide sulfurique concentré.	Temps évalué en heures.	Pression en atmosphères.	Huile brute.	Pour-cent en		
							Orthotoluidine.	Méthyltoluidine.	Diméthylorthotoluidine.
	gr.	gr.	gr.			gr.	%	%	%
1	500	150	25	22	4 h. 12,5 6 h. 18	520	45,55	53,84	0,61
2	500	150	25	10	16	500	41,61	54,28	4,11
3	800	240	40	11	21	820	31,28	65,59	3,13
4	800	240	120	10	19	723	27,1	69,35	3,25
5	800	240	200	15	28-30	480	—	68	—
6	800	240	200	10	21	526	—	68,39	—
7	800	240	40	12	16	830	—	66	—
8	800	240	40	14	16	880	34,1	62	3,6

Digitized by Google

Tableau des pressions.

Essai.	Av. midi à 8 heures.	Av. midi à 9 heures.	Av. midi à 10 heures.	Av. midi à 11 heures.	Midi.	Apr. midi à 1 heure.	Apr. midi à 2 heures.	Apr. midi à 3 heures.	Apr. midi à 4 heures.	Apr. midi à 5 heures.	Apr. midi à 6 heures.	Apr. midi à 7 heures.
	Atm.	Atm.	Atm.	Atm.	Atm.	Atm.	Atm.	Atm.	Atm.	Atm.	Atm.	Atm.
1	1/4	2	6,5	10	10	10	11	12 1/4	13	13	13	13
1*	0	3	9,5	14	15,5	16	17	17	18	18	18	18
2	1,5	6	11	15	15	15	15	16	16	16	16	16
3	0	3	7	14	17	19	20	—	—	—	21	21
4	0	5	15	16	17	18	18	—	—	—	—	19
5	0	6	14	16	17	18	19	—	20	26	26	28

* Dans cet essai on a chauffé l'autoclave deux jours de suite.

Traitement du contenu de l'autoclave. — Le contenu de l'autoclave, une masse à mauvaise odeur, partie solide, partie liquide, est additionné de soude caustique jusqu'à réaction alcaline ; puis on le distille dans un courant de vapeur d'eau, et on arrête la distillation, lorsque le distillat passe clair. On sépare la couche d'huile de l'eau dans un entonnoir à séparation ; les petites quantités de la base que l'eau a dissoutes lui sont enlevées par de l'éther.

Le produit brut ainsi obtenu contient surtout, comme le montrent nos analyses, de la monométhylorthotoluidine, mélangée à une quantité assez considérable d'orthotoluidine non transformée et à une petite quantité de diméthylorthotoluidine.

Il s'agit maintenant de séparer quantitativement la base secondaire, sans rien perdre de l'orthotoluidine présente qui peut former jusqu'à 40 % de la masse totale. On commence par précipiter ce dernier corps en sulfate dans un grand cylindre de verre ou dans un chaudron émaillé, muni d'un agitateur. On fait marcher l'agitateur et on laisse couler goutte à goutte de l'acide sulfurique à 70 %, en refroidissant avec de l'eau pour éviter toute élévation de température. La quantité nécessaire d'acide sulfurique peut être calculée d'après les chiffres obtenus dans le dosage. Si on ne connaît pas la composition du mélange brut, on prélèvera de temps à autre des prises d'essai, auxquelles on ajoutera une goutte d'acide ; la réaction sera terminée, lorsque cette addition ne provoquera plus de trouble.

Le contenu du vase est d'ordinaire pâteux, et si la quantité d'orthotoluidine est assez considérable, il est presque solide. En compressant ou centrifugant, on sépare l'huile répandue dans le sulfate ; ce dernier peut être employé dans de nouveaux essais. L'huile extraite est un mélange de monométhylorthotoluidine et de petites quantités de la combinaison diméthylique.

Pour préparer la monométhylorthotoluidine chimiquement pure, il faut passer par l'intermédiaire de la nitrosamine. A cet effet, nous avons procédé de la manière suivante. 100 gr. d'huile sont traités par 140 gr. d'acide chlorhydrique concentré, par 400 cc. d'eau et 60 gr. environ de nitrite de sodium. Durant l'opération, la température doit être maintenue entre 0° et 5° C.

La nitrosamine est un liquide de couleur jaune ou brune, possédant l'odeur caractéristique connue ; on peut la soumettre directement à la réduction. Pour la purifier, on la distille dans un courant de vapeur d'eau, comme Hepp (1) l'avait recommandé pour la phénylméthylnitrosamine.

Le liquide restant, dont on a enlevé la nitrosamine par de l'éther, est conservé ; on en tirera la diméthylorthotoluidine qu'il contient.

Pour réduire la nitrosamine, on emploie pour 100 gr. nitrosamine environ 180 gr. d'étain et 400 gr. environ d'acide chlorhydrique concentré.

La monométhylorthotoluidine ainsi obtenue est une huile presque incolore, se colorant en violet au bout d'un certain temps ; son point d'ébullition est à 207-208°.

Préparation de la diméthylorthotoluidine. — On chauffe la solution chlorhydrique, dont on a enlevé la nitrosamine, pour détruire les composés diazoïques de l'orthotoluidine qui peuvent s'y trouver ; on lui ajoute de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline et on la distille dans un courant de vapeur d'eau. Le distillat aqueux qu'on obtient est extrait par de l'éther et l'on purifie l'huile, qui reste après évaporation de l'éther, par distillation. Point d'ébullition 186°.

II. *Méthylation du chlorhydrate de l'orthotoluidine.* — Les essais, que nous allons décrire, ont été faits sur de petites quantités de substance.

(1) Hepp, *Ber.* 10, 329.

Digitized by Google

Les réactifs, employés en proportions suivantes :

12 p. chlorhydrate d'orthotoluidine.
3,2 p. esprit de bois,

sont chauffés en tube scellé ; on fait varier dans une série d'expériences la température et la durée du chauffage. Le mode opératoire était le suivant :

24 gr. de chlorhydrate d'orthotoluidine et 6,4 gr. d'alcool méthylique sont chauffés durant quelques heures, dans un tube scellé à la température d'environ 180° C. ; après refroidissement, le contenu du tube est additionné d'un excès de soude et extrait par l'éther ; la solution éthérique est séchée au moyen du carbonate de potassium, puis évaporée dans un flacon Erlenmeyer. L'huile restante est soumise à l'analyse.

Dans le tableau qui suit, les résultats de plusieurs de nos expériences sont enregistrés.

	Orthotoluidine chlorhydrate.	Esprit de bois.	Température.	Temps évalué en heures.	Rendement en huile brute.	Teneur en monométhylorthotoluidine.
	gr.	gr.	degrés.		gr.	%
1	12	3,2	180	7	9,15	37,09
2	12	3,2	180	8	9,06	41,07
3	24	6,4	180	9	17,46	45,25
4	24	6,4	180	8	—	41,28
5	24	6,4	180	81	—	59,35
6	24	6,4	180	8	18,06	62.80
7	24	6,4	215	8	16,23	59,00
8	24	6,4	215	8	15,75	56,79

III. *Méthylation de l'orthoformtoluide.* — Enfin, pour préparer la monométhylorthotoluidine chimiquement pure, nous avons employé une méthode préconisée par Pictet et Crépieux (1) pour la préparation de la monométhylaniline.

La méthode de Ladenburg pour la préparation de la form-*o*.-toluide donnant de très faibles rendements, nous avons essayé d'obtenir ce corps en suivant une voie indiquée par Wallach (3) pour la préparation de la formanilide.

100 gr. d'orthotoluidine sont chauffés avec 100 gr. d'acide formique pur dans un ballon muni d'un réfrigerant à reflux durant une heure ; on enlève l'eau et l'acide formique en excès par distillation dans le vide au bain-marie ; puis, on chauffe sous pression atmosphérique à 250° C. pour chasser les traces de la toluidine non attaquée.

La distillation de la formtoluide n'est pas recommandable, car elle est toujours accompagnée d'une décomposition partielle. Le produit de la réaction est versé dans une capsule en porcelaine, où il se prend, après un temps très court, en une masse cristalline ; on la pulvérise et on la fait digérer avec de l'acide chlorhydrique concentré ; le corps obtenu est enfin purifié par cristallisation dans l'alcool. La form-*o*.-toluide se présente ainsi sous forme de grandes lamelles incolores.

Méthyl-form-o.-toluide $C^6H^4 \begin{cases} (1)\ CH^3 \\ (2)\ N \begin{cases} CH^3 \\ CHO \end{cases} \end{cases}$

Pour préparer ce corps — jusqu'ici inconnu — 20 gr. de form-*o*.-toluide ont été dissous dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux dans un peu d'alcool, puis additionnés de 23 gr. d'iodure de méthyle et d'une solution alcoolique de 8,3 gr. de potasse. On chauffe pendant une heure au bain-marie bouillant, on enlève l'alcool par distillation et l'on extrait le résidu plusieurs fois par de l'éther.

Après l'évaporation de l'éther séché préalablement sur du carbonate de potassium, la méthylformorthotoluide reste sous forme d'une huile, ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Ce corps n'a pas été étudié de plus près, mais transformé immédiatement en méthyl-*o*.-toluidine.

En traitant la méthylformtoluide par de l'acide chlorhydrique concentré au bain-marie pendant une heure environ, le groupe formyl est saponifié, et la monométhylorthotoluidine est extraite du mélange obtenu de bases par le procédé ordinaire.

Ce mode d'opérer fournit un produit brut renfermant 70 % environ de monométhylorthotoluidine.

Nous nous contenterons de mentionner quelques essais qui ont donné des résultats négatifs. La méthylation de l'acétoluide telle quelle, ou du produit obtenu par l'action du sodium métallique sur l'acétoluide, donne lieu à une réaction très compliquée. Dans un essai en vue d'obtenir la monométhylorthotoluidine par condensation de l'acétoluide avec de l'alcool méthylique en tube scellé en présence du chlorure de zinc, la formation de la fuchsine a pu être constatée.

Zurich, Laboratoire technique de l'École fédérale, déc. 1898.

(1) *Ber d. deutschen chem. Ges.*, **21**, 1106.
(2) *Ibid.*, **10**, 1129.
(3) *Ibid.*, **16**, 145.

PROCÉDÉ POUR CHLORER LA LAINE ET LUI DONNER LE BRILLANT ET LE CRAQUANT DE LA SOIE

Par M. J. MELHER.

En général, tous les procédés en usage pour le chlorage de la laine ont l'inconvénient de laisser à la marchandise une teinte jaune plus ou moins prononcée.

Plusieurs procédés ont déjà été préconisés pour obvier à cet inconvénient ; nous citerons :

1° Le procédé breveté par la filature Claad et C°, de Langensalza (Thuringe).

(1) Voir *R.G.M.C.*, **2**, p. 177.

Digitized by Google

Ce procédé consiste à traiter la laine chlorée par un réducteur énergique (le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique).

Il est impossible, par cette méthode, de rétablir le blanc primitif, à la condition, toutefois, que la laine ne soit pas trop fortement chlorée.

2° Le procédé indiqué par E. Stobbe (*Farber Zeitung. Lehne*, 15 mai 97), qui consiste à traiter la laine chlorée par l'ac. sulfureux concentré en solution aqueuse ou à soumettre la laine chlorée au soufrage gazeux. Le même auteur indique encore, comme donnant un blanc plus pur, le traitement de la laine chlorée par l'eau oxygénée additionnée de silicate de soude (éviter l'ammoniaque, car la laine fortement chlorée est soluble dans cet alcali), puis soufrer après le passage en eau oxygénée.

3° Le brevet de J.-G. Kœthe, de Mulhouse (1), qui consiste à traiter la laine, non pas par le chlore, mais par une solution de brome (5 à 7,5 %). Le brome a l'avantage de ne pas jaunir la laine, ce qui permet de faire les nuances les plus tendres, mais il a aussi l'inconvénient d'avoir une manipulation plus ennuyeuse que le chlore (le brome étant plus difficile à respirer que l'acide hypochloreux).

Enfin, dans le courant de l'année 1897, la Cie Par. de couleurs d'aniline (Meister) (1) a pris un brevet pour un procédé de chlorage permettant également de ne pas jaunir la laine.

Ce brevet consiste à faire agir le chlore gazeux sur la marchandise maintenue à l'état humide.

Par ce procédé, la laine reste en effet blanche, mais l'application demande une installation spéciale : fabrication du chlore, chambre où arrive le courant gazeux, appareil pour tenir en mouvement le tissu ou les flottes qui sont placés dans ces chambres, etc.

On peut arriver au même résultat par des procédés plus simples, et, par ce fait, beaucoup plus pratiques.

I. *Procédé au chlorure de chaux.* — 1° Mouiller la laine et au besoin la dégraisser avec un peu d'ammoniaque.

2° Traiter pendant 1/4 d'heure dans un bain contenant, par lit., 10-15 c. c. d'ac. chlorhydrique à 22° B. Tordre et entrer sans rincer dans un bain contenant une solution de chlorure de chaux (10-15 gr. de chlorure de chaux par lit.), manœuvrer la laine rendant 1/2 heure à froid.

3° Rincer.

La solution de chlorure de chaux est préparée de la manière suivante.

On prépare une pâte homogène avec :

1 k. de chlorure de chaux,
1 lit. 1/2 d'eau,

On ajoute :

8 lit. 1/2 d'eau et on agite de temps en temps.

On laisse reposer ensuite la solution, décante et ajoute :

8 lit. 1/2 d'eau pour 1 lit. 1/2 de solution claire.

La laine ainsi traitée, prend une teinte jaune que l'on fait disparaître en la passant pendant 20 à 30 minutes dans un bain à 50° C., contenant 10 % bisulfite de soude à 36° B. Rincer.

Si on veut alors donner le touchant craquant de la soie, savonner à environ 60° C. dans un bain contenant 5 gr. de savon de Marseille par lit. de bain.

II. — *Procédé à l'eau de chlore* — Ce procédé, moins pratique cependant que le premier, donne également de bons résultats.

Il consiste à :

1° Mouiller la laine comme il est indiqué dans le procédé précédent.

2° Passer la marchandise pendant 30 minutes dans de l'eau de chlore contenant de 1 à 3 lit. de chlore gazeux par lit. de bain et à la température ordinaire.

(La quantité de chlore varie naturellement avec le degré de chlorage ou de craquant que l'on veut donner à la marchandise.)

3° Rincer.

Pour donner le toucher craquant de la soie, opérer comme il est indiqué dans le procédé au chlorure de chaux.

La préparation de l'eau de chlore se fait par le procédé ordinaire qui consiste à faire passer un courant de chlore gazeux dans un récipient plein d'eau. Nous rappelons que le chlore gazeux possède son maximum de solubilité à la température de 8° C.

A cette température, 1 lit. d'eau dissout 3lit,01 de chlore gazeux.

(1) Voir *R.G.M.C.*, 2, p. 177.

Lyon. — Laboratoire de la Man. Lyon de mat. col., déc. 98.

NOUVELLES COULEURS

Couleurs trisulfone : bleus B et R, violet B, bruns B, G et 2G. — Bleu mélogène BH. — Noir direct V (*Sandoz*).

Parmi les nouveaux colorants directs introduits sur le marché, et qui tendent à se substituer davantage chaque jour aux couleurs basiques, il convient de citer un certain nombre de produits présentés par la maison ci-devant Sandoz, de Bâle.

Bleu trisulfone B et R 3 % (éch. nos 5 et 6).

Réactions. — Ces deux colorants se présentent sous l'aspect de poudre bleu grisâtre pour la marque B, et brun rougeâtre pour la marque R.

Digitized by Google

Solubilité dans l'eau.	Alcool.	HCl dilué.	HNO^3 dilué.	H^2SO^4 concentré	NaOH dilué.
B Très soluble, solution bleue.	Peu soluble.	Sans influence.	Comme HCl.	Solution bleu verdâtre. avec H^2O bleue.	Coloration violette.
R Très soluble, solution violette.		Plus bleu.		bleu indigo, avec H^2O violette.	Coloration rouge.

L'acétate d'étain et la poudre de zinc et bisulfite rongent aisément ces deux colorants.

Les *bleus trisulfone B et R* fournissent, en teinture directe, 1 h. au bouillon, avec addition de carbonate et de sulfate de soude, le premier un ton assez franchement bleu (éch. n° 5), le second une nuance plus violacée (éch. n° 6), qui supportent avantageusement, au point de vue de leur résistance au savonnage, la comparaison avec les colorants similaires connus.

Les matières colorantes de ce genre présentent malheureusement l'inconvénient, en dehors de leur résistance insuffisante au savonnage, celui non moins grave de fournir des nuances pauvres dépourvues de cet éclat particulier au bleu méthylène, et qui fait totalement défaut dans cette série.

Le *violet trisulfone B* est d'un bon rendement et se rattache, comme solidité, aux précédents.

Bleu mélogène BH (Éch. n°s 7 et 8).

C'est une poudre gris-ardoise foncé, caractérisée par les réactions suivantes :

Solubilité dans l'eau.	Alcool.	HCl dilué.	HNO^3 dilué.	H^2SO^4 concentré.	NaOH dilué.
Très soluble, solution violette.	Peu soluble, solution violet rougeâtre.	Coloration rougeâtre.	Comme HCl	Solution bleue. Avec H^2O plus rougeâtre.	Peu d'action

Facilement réductible, ce colorant est détruit par un enlevage à l'acétate d'étain ou poudre de zinc et bisulfite.

Le *bleu mélogène BH* fournit une teinture directe, — 1 h. au bouillon, en bain de sel (30 °/₀) et de carbonate de soude (2 °/₀), — une nuance bleu-marine d'un bon rendement (éch. n° 7), mais peu résistante au savonnage. La couleur primaire diazotée et copulée avec le β-naphtol fournit un noir (éch. n° 8) qui, au savonnage bouillant, macule encore sensiblement en bleu les blancs associés.

Le *noir direct V* teint à 6 °/₀, diazoté et copulé avec le β-naphtol, donne un beau noir bien nourri à reflet plutôt rougeâtre qui laisse les blancs presque purs au savon bouillant.

Dans l'examen des *bruns trisulfone B, G* et *GG*, nous remarquons que la marque *B*, en teinture directe à 1 °/₀, macule à peine le blanc au savonnage bouillant, alors que les marques *G* et *GG* le teintent fortement, comme le font d'ailleurs la plupart des couleurs directes.

Passées au bouillon dans un bain de bichromate de soude et de sulfate de cuivre, ces bruns acquièrent, avec une teinte plus jaune, une résistance très supérieure au savon bouillant. La marque *B*, à cet égard, est particulièrement remarquable.

En résumé, ces couleurs, sans présenter un caractère particulier de nouveauté, sont de nature à retenir l'attention au même titre que celles qui les ont précédées. B. F.

NOIR IMMÉDIAT V EXTRA (*Cassella et Man. Lyon.*). (Éch. n°s 9 et 10.)

Le noir d'aniline, sans avoir détrôné le campêche dont la consommation va sans cesse en augmentant, n'en a pas moins conquis une place qui le maintient encore aujourd'hui en première ligne, tant au point de vue de la richesse de sa coloration qu'à celui de sa remarquable solidité.

Dans ces dernières années, quantité de matières colorantes ont été présentées pour remplacer le noir d'aniline qui, en regard de ses qualités, présente bien aussi quelques inconvénients : verdissage, empâtement de la fibre qui, dans certains états et pour certaines applications, se prête mal aux opérations qu'elle doit subir. Enfin, dégorgeage au frottement ou altération de la fibre, suivant que le noir est obtenu en plein bain ou par oxydation.

Nous avons aujourd'hui la bonne fortune de présenter aux lecteurs de la *Revue* une nouvelle matière colorante fournissant un beau noir très résistant, non verdissable, et qui, en raison de ses qualités propres, s'applique bien à la teinture du coton en lame de carde.

Cette nouvelle matière colorante vient s'ajouter à la série des thiocomposés organiques dont le cachou de Laval a été le premier représentant. C'est donc un cousin-germain du noir Vidal qui, dans certains milieux, a, lui aussi, bien marqué sa place.

Le produit que la maison Cassella et sa concessionnaire en France, la Manufacture lyonnaise, présentent sous le nom de noir immédiat, est une poudre fine non hygrométrique et très soluble. Il résulte de l'action, à 140-160°, du sulfure de sodium et du soufre sur l'oxydinitrodiphénylamine, qui est elle-même obtenue par la réaction du **1.3** dinitro **4** chlorobenzène sur le *p.* aminophénol (B. F. 271909, *R. G. M. C.*, **2**, 200). Le noir Vidal s'obtient en faisant agir le soufre et le sulfure de sodium sur le *p.* aminophénol seul. Les deux colorants sont donc de la même famille, ils diffèrent entre eux par certaines propriétés.

Le mode de teinture du noir immédiat est des plus simples :

La fibre est immergée dans un bain bouillant de matière colorante additionné de sel marin. Le bain doit être court (15 °/₀ d'eau); on peut le conserver et le nourrir par des additions convenables de noir (8 à 10 °/₀) et de sulfure de sodium (2 à 3 °/₀). L'immersion est prolongée

Digitized by Google

quelque temps; après quoi, la matière textile est rapidement exprimée et lavée en évitant, avec le plus grand soin, le contact de l'air qui *bronze* la nuance en lui donnant un mauvais aspect. Il faut éviter l'emploi d'appareils en cuivre. On passe ensuite dans un bain de bichromate de soude seul ou additionné de sulfate de cuivre, et dans ce dernier cas, légèrement aiguisé d'acide acétique, pour éviter la formation d'un précipité.

Le noir ainsi obtenu varie de ton suivant la proportion d'agents oxydants employés. Il est à remarquer que ces derniers n'ajoutent absolument rien à sa solidité, et qu'ils servent seulement à changer le ton.

Le savonnage modifie aussi la nuance du noir. Un passage en sulforicinate le rend absolument indégorgeable au frottement.

Ce noir supporte le savonnage au bouillon sans s'altérer, et les blancs en présence sont absolument purs.

Il résiste aux lessives fortes, aux acides, et est complètement insensible à l'acide sulfureux.

Parmi les réactions caractéristiques que nous avons essayées, l'hydrosulfite de sodium nous a fourni des résultats tout à fait identiques à ceux que nous avons indiqués pour le noir d'aniline sous la même influence.

Comme ce dernier, en effet, le noir immédiat se décolore complètement sous l'action de ce réducteur, et, comme le noir d'aniline, il se réoxyde au lavage en reprenant sa teinte primitive franchement noire.

Il est plus sensible au chlore que le noir d'aniline.

En somme, par ses qualités, le nouveau colorant trouvera certainement place dans l'industrie de la teinture qui ne manquera pas d'en faire d'heureuses applications.

Les échantillons, qui se rapportent à cette note, ont été fabriqués spécialement pour la *Revue* et teints avec 12 % de matière colorante : l'échantillon n° 9 à l'état de lames de carde, l'échantillon n° 10 est cette même lame de carde après filature. La fibre ainsi traitée, s'est montrée particulièrement favorable aux opérations subséquentes de la filature. B. E.

LA CELLULOSE

ÉTUDE DE LA CELLULOSE AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET DE SES RAPPORTS AVEC L'HISTOIRE NATURELLE ET LES USAGES INDUSTRIELS

Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.

(2e article.)

Benzoates de cellulose.

Les alcali-celluloses réagissent aussi avec le chlorure de benzoyle, d'après la méthode de Baumann pour former les benzoates correspondants.

a) *Cellulose mercerisée.* — Cette forme d'alcali-cellulose traitée par le chlorure de benzoyle à froid, en présence d'un excès d'alcali, donne un mélange de produits ; les nombres obtenus indiquent que la réaction a lieu suivant les proportions :

$$\underset{\text{Cellulose.}}{C^6H^{10}O^5} : \underset{\text{Ac. benzoïque.}}{C^6H^5.COOH}$$

et

$$C^6H^{10}O^5 : 2C^6H^5.COOH$$

Dans les limites de concentrations qui produisent l'action mercerisante — la limite inférieure étant environ 12,5 % NaOH — le degré de benzoylation est en raison de la concentration de la solution alcaline. Le benzoate fibreux ainsi produit présente nécessairement un accroissement de volume; examiné sous le microscope, les traits caractéristiques de la fibre apparaissent plus accentués. L'eau d'humidité du produit est 2-3 % de son poids, c'est-à-dire du tiers à la moitié de celle de la cellulose originale.

Cet affaiblissement de l'attraction d'humidité atmosphérique accompagne invariablement la substitution des groupes OH des celluloses par des résidus acides.

b) *Alcali-celluloses solubles.* — Les hydrates précipités des solutions cupro-ammoniques ou de chlorure de zinc se dissolvent dans les solutions d'hydrates alcalins ; et les benzoates, obtenus avec ces solutions, sont des précipités floconneux que l'on peut purifier en les dissolvant dans l'acide acétique glacial, filtrant et précipitant par addition d'eau. Les benzoates obtenus de cette manière ont pour composition approchée :

$$C^6H^8O^3 \left\langle \begin{matrix} O.C^7H^5O \\ O.C^7H^5O \end{matrix} \right.$$

Ils fondent à une température élevée en donnent un liquide clair, qui se solidifie en une masse résineuse transparente.

Ce composé se charge facilement d'électricité par le frottement; c'est là une propriété commune aux éthers de la cellulose.

Le produit se dissout dans l'anhydride acétique, et, après une ébullition de quelques temps avec cet anhydride, un remplacement partiel des groupes benzoyles par les groupes acétyles a lieu, en même temps qu'une acétylation plus avancée de la cellulose.

Digitized by Google

Le composé donne à l'analyse des nombres correspondant à la formule empirique :

$$C^6H^6O.O.C^7H^5O.(O.C^2H^3O)^3$$

Ce groupe de benzoates et d'éthers mixtes exige des recherches plus complètes, et l'étude de leur composition et de leur constitution ne peut manquer de jeter quelque lumière sur la molécule mère.

Nous laisserons maintenant les alcali-celluloses et les produits de synthèse qu'ils peuvent servir à préparer, pour nous occuper des éthers qui se forment, par synthèse directe, avec des radicaux acides. On verra, à mesure que nous décrirons les dérivés de la cellulose, qu'elle n'entre facilement en réaction que par ses groupes OH. La composition des éthers formés montre que l'unité empirique : $C^6H^{10}O^5$ contient au moins trois groupes OH ; l'un des atomes d'oxygène restant appartient certainement à un groupe carbonyle qui, bien qu'il existe dans la cellulose complexe ne manifeste aucune activité extérieure. Cependant, il entre en jeu dans certaines décompositions de la cellulose, en particulier celles produites par les acides non oxydants. Il est évident que les changements moléculaires qui rendent ce groupe libre sont, en effet, des décompositions, dans le sens de dédoublements de la molécule complexe. La fonction de l'atome d'oxygène restant est, évidemment, un problème important pour la question de la constitution de la cellulose, et l'on verra que la solution de ce problème présente des difficultés considérables.

Acétates de cellulose.

L'acétylation met en évidence la présence de groupes OH, dans les composés hydroxylés ; elle indique en même temps leur nombre, et leur disposition ou arrangement dans la molécule du composé.

Cependant le problème se complique dans le groupe de la cellulose :

1) Par les difficultés pour préparer et purifier les acétates. Les solutions sont très colloïdales, et les produits ne présentent pas les critériums ordinaires de pureté.

2) Par les difficultés d'analyse ; la saponification directe donne des nombres souvent très différents de ceux que l'on obtient par distillation de l'acide volatil (après saponification), et souvent ces deux nombres ne s'accordent pas avec l'analyse finale.

3) Certaines méthodes d'acétylation sont accompagnées d'un changement moléculaire, et rien ne nous permet d'établir la relation qui existe entre l'acétate, et la cellulose primitive.

Il est donc sous entendu que les acétates de cellulose que nous allons décrire ont des poids moléculaires indéterminés, et ils ne donnent qu'une évaluation empirique du nombre de groupes OH dans l'unité indéterminée ($C^6H^{10}O^5$), qui peut elle-même varier pendant l'acétylation.

Ces considérations affectent naturellement la valeur des déductions basées sur la composition des acétates et relatives au nombre de groupes OH libres dans l'unité de la molécule de cellulose.

A priori, on s'attendrait à un maximum de 404 dans l'unité $C^6H^{10}O^5$. Cependant, on a longtemps considéré le triacétate comme le représentant acétylé le plus élevé. Mais cet acétate se préparait à une température élevée (180°C) à laquelle une série de complications moléculaires sont possibles.

Les acétates ont été préparés par les méthodes suivantes :

a) *Action de l'anhydride acétique sur la cellulose.* — A l'ébullition, l'anhydride acétique ne réagit pas sur le coton, même en présence d'acétate de soude. Chauffée à 180° C., en tube scellé, dans la proportion de 1 p. en poids de cellulose pour 6 p. d'anhydride, la cellulose se convertit en triacétate (Schützenberger). Avec les proportions de 1 : 2, il se forme un mélange d'acétates inférieurs. Ces derniers sont insolubles dans l'acide acétique cristallisable, tandis que le triacétate y est facilement soluble. La solution est très visqueuse, et ne passe qu'avec une extrême lenteur au travers du papier à filtrer. La filtration est cependant beaucoup facilitée par addition de benzène à la solution. L'acétate se dissout aussi dans le nitrobenzène à chaud, et la solution, même très étendue, devient gélatineuse par refroidissement.

Les acétates de cellulose se saponifient facilement par les solutions diluées d'hydrates alcalins, et encore mieux en présence d'alcool (50 % en volume).

b) *Cellulose et anhydride acétique en présence de chlorure de zinc.* — La cellulose et l'anhydride acétique réagissent à 110-120° C. en présence d'une quantité relativement faible de chlorure de zinc. D'après Franchimont, on obtiendrait le triacétate décrit précédemment. Cependant, d'après les recherches plus récentes, l'acétylation irait plus loin dans ces conditions, les nombres obtenus indiquent la formation d'un tétracétate, et on a obtenu quelquefois des nombres encore plns élevés. Les chiffres suivants montrent les différences quantitatives entre les dérivés acétylés supérieurs d'un composé $C^6H^{10}O^5$.

				Nombres obtenus par saponification.	
		C	H	Acide acétique	Cellulose.
Triacétate $C^{12}H^{16}O^8$.	288	50,0	5.5	62,1	56,2
Tétracétate $C^{14}H^{18}O^9$.	330	50,9	5,6	72,7	49,1
Pentacétate $C^{16}H^{20}O^{10}$.	372	51,6	5,3	80,6	43,2

Nous devons rappeler, cependant, que la formule $C^6H^{10}O^5$ n'a qu'une valeur statistique, la molécule de la cellulose est en effet un agrégat complexe ; et si cette molécule s'altère pendant l'acétylation, cette altération peut s'opérer soit par hydrolyse, soit par addition de groupes OH.

Digitized by Google

Il est plus que probable qu'en présence de $ZnCl^2$ l'acétylation se complique de cette manière.

On peut toujours observer qu'en versant le produit de la réaction dans l'eau, on obtient une solution fluorescente; et de plus, la cellulose, régénérée des acétates préparés par cette méthode, est oxydée par une solution alcaline d'oxyde de cuivre (liqueur de Fehling). Ces réactions indiquent la libération de groupes CO de la cellulose primitive pendant l'acétylation qui n'est donc pas d'une simplicité suffisante pour nous permettre de tirer des conclusions sur la fonction problématique de l'atome ou des atomes d'O dans l'unité $C^6H^{10}O^5$ en nous basant sur les produits de cette acétylation. (Comparez avec Jamet, *Compt. rend.*, **120**, 194.)

c) *Cellulose et anhydride acétique en présence d'iode.* — L'addition d'iode en proportion relativement faible (1/20 %) détermine la dissolution de la cellulose dans l'anhydride acétique à 120-130° C. Par cette méthode, on obtient un acétate qui ne renferme pas de produits secondaires colorés, et les rendements sont remarquablement uniformes. Dans une série d'expériences où les proportions de cellulose et d'anhydride acétique ont varié dans de larges limites, on a obtenu les rendements suivants pour 100 de cellulose :

176, 175, 177, 174

le rendement calculé pour le triacétate étant 177. L'uniformité de ces nombres est, cependant, quelque peu illusoire; car tandis que, dans certains cas, le produit se dissout entièrement dans l'acétone et donne à l'analyse les nombres calculés pour un triacétate, dans d'autres cas, le produit peut être séparé en une partie soluble donnant des nombres élevés à la saponification (75 % d'acide acétique) et une fraction insoluble qui donne de faibles nombres (48 % d'acide acétique; calculé pour le diacétate : 49 %). Les déductions des différents procédés sur la composition des acétates plus élevés que le triacétate et leur relation avec la molécule mère ne sont donc pas d'accord.

d) *Cellulose régénérée des solutions de thiocarbonate.* — Cette forme de cellulose réagit directement avec l'anhydride acétique dans des conditions que l'on peut considérer comme normales.

Cette cellulose se dissout graduellement à 110-120° C. pour donner une solution d'une viscosité extraordinaire, si intense que la limite de concentration n'est pas supérieure à 10 % d'acétate (5 % de cellulose); au delà, la réaction est pour ainsi dire arrêtée.

Il est donc nécessaire d'employer une proportion d'anhydride (20 pour 1 de cellulose) bien plus élevée que dans les réactions précédentes.

L'acétate ainsi obtenu semble, d'après toutes ses propriétés, un vrai dérivé de la cellulose. On peut le préparer en pellicules de grande ténacité possédant un lustre remarquable; la cellulose régénérée conserve la forme de pellicule et ne présente aucune tendance à s'hydrolyser davantage par les alcalis employés pour la saponification; elle n'est pas attaquée par une solution alcaline bouillante d'oxyde cuivrique.

Les analyses de cet acétate donnent des nombres qui concordent d'une manière satisfaisante avec ceux calculés pour un tétracétate : $[C^6H^6O.(O.C^2H^3O)^4]^n$).

Le poids spécifique de cet acétate est 1,210. Il est soluble dans l'acétone, l'alcool méthylique, l'acide acétique glacial, et le nitrobenzène. Il se dissout dans l'acide nitrique concentré (comme le font en général les acétates de cellulose), et il se précipite par dilution, apparemment sans changement.

Ce composé a une très grande importance pour expliquer la constitution de la cellulose. Si la formule précédente se confirmait définitivement par des études nouvelles et complètes, la cellulose répondrait à la formule : $C^6H^6O.(OH)^4$; unité compatible avec un arrangement cyclique des noyaux de carbone, et probablement avec une disposition symétrique des groupes OH. Nous reviendrons sur cette question dans la suite.

Cellulose et Acide nitrique. — Nitrates de Celluloses ou Nitrocelluloses.

L'action de l'acide nitrique sur la cellulose fut étudiée en partie par Braconnot en 1833; il trouva qu'il se formait un corps brûlant rapidement; on l'appela xyloïdine. Pelouze poursuivit l'étude de cette substance en 1838, ainsi que celle d'autres produits analogues obtenus avec le papier, la toile, etc. et qu'il tenait pour identique avec le dérivé de l'amidon. On attribue généralement la découverte du coton poudre à Schönlein en 1846. Il semble qu'il fut aussi découvert presque simultanément par Böttger et également par Otto.

Chaque fois que la cellulose, sous quelque forme que ce soit, est mise en contact à basse température, avec de l'acide nitrique, il se forme un dérivé nitré. Le degré de nitration dépend de la concentration de l'acide, de la durée de son contact avec la cellulose et de l'état physique de la cellulose elle-même.

Knop, et aussi Kamarsch et Heeren, trouvèrent qu'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique donnaient aussi des celluloses nitrées; et plus tard (1847), Millon et Gaudin employèrent un mélange d'acide sulfurique et de nitrates de soude ou de potasse pour obtenir le même effet.

Bien que l'on désigne généralement les coton-poudres ou pyroxylines sous le nom de nitrocelluloses, le nom de nitrates de cellulose serait sans doute plus correct, car, contrairement aux composés nitrés des autres séries, on n'a pas encore réussi à les transformer en composés aminés par réduction avec l'hydrogène nais-

Digitized by Google

sant. Eder indique, pour les nitrates de cellulose, les propriétés générales suivantes : 1) chauffés avec les solutions alcalines, l'acide nitrique est déplacé en quantités variables qui dépendent de la concentration des solutions alcalines employées ; 2) un traitement par l'acide sulfurique à froid déplace aussi presque tout l'acide nitrique ; 3) par ébullition avec le sulfate ferreux et l'acide chlorhydrique, l'azote est chassé sous la forme de bioxyde d'azote ; cette réaction sert à déterminer la quantité d'azote dans les nitrates de cellulose ; 4) les sulfhydrates alcalins, l'acétate ferreux et beaucoup d'autres substances transforment les nitrates en cellulose ordinaire.

On est parvenu à caractériser nettement plusieurs nitrates, mais il est très difficile de les séparer à l'état de pureté ; ils sont toujours mêlés à un composé plus ou moins riche en azote.

On connaît les suivants :

Hexanitrate, $C^{12}H^{14}O^4(NO^3)^6$ (1) (coton-poudre). — Dans la préparation de ce corps, on fait usage d'un mélange d'acide nitrique (d = 1,5) et d'acide sulfurique (d = 1,84) en proportions variables, environ 3 p. de nitrique pour 1 p. de sulfurique ; quelquefois on renverse cette proportion ; le coton est immergé, pendant 24 h., à une température ne dépassant pas 10° C. : 100 p. de cellulose donnent environ 175 p. de nitrate de cellulose. L'hexanitrate de cellulose ainsi préparé est insoluble dans l'alcool, l'éther ou leur mélange, dans l'acide acétique glacial ou l'alcool méthylique. L'acétone les dissout très lentement. C'est le coton-poudre le plus explosif. Il s'enflamme à 160-170° C. D'après Eder, les mélanges de salpêtre et d'acide sulfurique ne donneraient pas ce nitrate. Le coton-poudre ordinaire peut contenir jusqu'à 12 % de nitrates solubles dans un mélange d'éther et d'alcool. Seul l'hexanitrate semble être tout à fait insoluble dans ce solvant.

Pentanitrate, $C^{12}H^{15}O^6(NO^3)^5$. — On a couramment donné au coton-poudre cette composition. Il est difficile, sinon impossible, de le préparer à l'état pur par l'action directe de l'acide sur la cellulose. La meilleur méthode est celle d'Eder qui utilise la découverte de De Vrij, de la solubilité du coton-poudre (hexanitrate) dans l'acide nitrique chauffé à 80°-90° C. En refroidissant ensuite à 0° C., on précipite ce pentanitrate par l'acide sulfurique. Pour l'obtenir pur, on ajoute au précipité une grande quantité d'eau, on le lave avec de l'eau, puis avec de l'alcool, on le dissout enfin dans l'éther-alcool et reprécipite par l'eau.

Ce nitrate est insoluble dans l'alcool, il se dissout facilement dans l'éther-alcool et légèrement dans l'acide acétique. Une solution concentrée de potasse le convertit en dinitrate $C^{12}H^{18}O^8(NO^3)^2$.

Les *tétra* et *trinitrates* (pyroxyline collodion) se forment généralement ensemble quand on traite la cellulose par un acide nitrique plus étendu, à une température plus élevée et pendant un temps beaucoup plus court (13-20 minutes), que pour la formation de l'hexanitrate. Il n'est pas possible de les séparer, car ils présentent la même solubilité dans l'éther-alcool, l'éther acétique, l'acide acétique et l'esprit de bois.

Par un traitement avec les acides nitrique et sulfurique, le tri et le tétranitrate se transforment tous deux en penta et hexanitrate. Ils se convertissent en dinitrate par l'action de la potasse et de l'ammoniaque.

Le dinitrate de cellulose $C^{12}H^{18}O^8(NO^3)^2$ se forme par l'action des alcalis sur les autres nitrates, et aussi par l'action de l'acide nitrique dilué et chaud sur la cellulose. Le dinitrate est très soluble dans l'alcool-éther, l'éther acétique, et l'alcool absolu. L'action plus prolongée des alcalis sur le dinitrate produit une décomposition complète de la molécule ; il se forme quelques acides organiques et des matières goudronneuses.

Ce qui précède forme un résumé suffisant de la littérature très étendue concernant la composition et les propriétés des produits nitrés définis, les plus importants. Les recherches de Vieille (*Compt. Rend.*, **95**, 132) dont nous allons donner un extrait, montrent la relation de ces différents produits entre eux et avec la molécule mère. Le titre de la communication de cet auteur : *Sur les degrés de la nitrification limite de la cellulose*, indique une étude de la nitration de la cellulose (coton) dans des conditions de variations progressives en vue de déterminer la fixation maximum des groupes nitrés correspondant aux variations de ces conditions. Le facteur le plus important du procédé est la concentration de l'acide azotique ; ce fût aussi la variable étudiée. La température était maintenue constante — 11° C. — et l'acide nitrant (acide nitrique seul) fut employé en grand excès (100-150 fois le poids de la cellulose), de façon à écarter les variations dues soit à une élévation de température, soit à la dilution de l'acide. Les produits furent analysés par la méthode de Schlœsing et les résultats exprimés en c.c. de NO (gaz) (à 0° et 760 mm) par gramme de substance.

Le temps ou durée d'immersion qui pour un certain acide donne le nombre maximum fut, dans, tous les cas vérifié par l'observation.

Ainsi, avec l'acide NO^3H. 1/2 H^2O (d = 1,488), le produit bleuissait encore par l'iode après 48 h. et donnait 161 c.c. NO ; tandis qu'après 62 h. de contact il ne donnait plus de réaction avec l'iode et l'on obtenait le nombre maximum (165 c.c. 7 NO). Avec l'acide de densité un peu plus faible, 1,483, un contact de 120 h. fut

(1) Pour éviter les exposants fractionnaires, en représentant les séries de nitrates de cellulose, la formule empirique ordinaire a été doublée et la nomenclature se rapporte à cette molécule double.

Digitized by Google

DENSITÉ de l'acide.	COMPOSITION (approximative).	ANALYSE du produit. Cmc de NO pour 1 gr.	PROPRIÉTÉS DES PRODUITS
1,502 1,497	$NO^3H.1/4H^2O$	202,1 197,9	La structure du coton est conservée ; soluble dans l'éther acétique, *pas* dans l'éther-alcool. $C^{24}H^{20}(NO^3H)^{10}O^{10}$
1,496 1,492 1,490	$NO^3H.1/3H^2O$	194,1 187,3 183,7	Les apparences n'ont pas changé; soluble dans l'éther-alcool ; coton collodion. $C^{24}H^{22}(NO^3H)^9O^{11}$ $C^{24}H^{24}(NO^3H)^8O^{12}$
1,488 1,483	$NO^3H.1/2H^2O$	165,7 164,6	La structure fibreuse n'a pas disparu ; soluble comme le précédent; mais les solutions sont plus gélatineuses et filamenteuses. $C^{24}H^{26}(NO^3H)^7O^{13}$
1,476 1,472 1,469	$NO^3H.3/4H^2O$	140,5 140,0 139,7	Le coton se dissout en solution visqueuse; produits précipités par l'eau; gélatinisés par l'éther acétique ; *pas* dans l'éther-alcool. $C^{24}H^{28}(NO^3H)^6O^{14}$
1,463 1,460 1,455 1,450	$NO^3H.H^2O$	128,6 122,7 115,8 108,9	Pâte friable ; bleuit fortement par une solution d'iode dans KI; insoluble dans les dissolvants alcooliques. $C^{24}H^{30}(NO^3H)^5O^{15}$ $C^{24}H^{32}(NO^3H)^4O^{16}$

nécessaire. A la densité encore plus basse, quand le coton (nitrate) entre en solution, le maximum s'atteint très rapidement (5 minutes).

Le degré de nitration du nitrate le plus élevé obtenu précédemment avec l'acide nitrique seul est un peu inférieur à celui du nitrate formé en présence d'acide sulfurique. L'auteur considère $C^{24}H^{18}(NO^3H)^{11}O^9$ comme le nitrate le plus élevé que l'on puisse obtenir dans ces dernières conditions.

Constantes thermiques. — L'observation calorimétrique du procédé montre qu'il se dégage 11-12 cal. par unité de NO^3H réagissante. Cette « chaleur de combustion » est à peu près égale à celle que l'on observe dans la conversion de l'amidon en nitrates correspondants.

Chaleur de combustion.—La combustion totale du *coton-poudre* par l'oxygène libre dégage, par gramme de composé, une quantité de chaleur égale à 2,300 cal. (H^2O de combustion *liquide*) ou 2,177 cal. avec l'eau sous forme de gaz ou de vapeur. Le coton collodion donne les nombres correspondants 2,627-2,474 cal. ; le coton-poudre en faisant explosion dans un espace limité produit 1,071 cal. (H^2O de combustion liquide).

Les *produits de la combustion* du coton poudre brûlé dans un récipient clos varient en quantités et en composition avec la densité de la charge, ou de la pression développée au moment de l'explosion. Ainsi CO^2 et H augmentent avec la densité de chargement ; H^4 aussi, mais comme on ne le rencontre qu'en très faibles quantités (0,0 — 1,6 °/₀ au maximum), on peut le négliger. Les équations suivantes représentent assez bien la combustion de $2C^{24}H^{18}O^9(NO^3H)^{11}$ dans différentes conditions :

Densité de chargement.	
0,010	$33CO + 15CO^2 + 8H^2 + 21H^2O + 11N^2$
0,023	$30CO + 18CO^2 + 11H^2 + 18H^2O + 11N^2$
0,200	$27CO + 21CO^2 + 14H^2 + 15H^2O + 11N^2$
0,300	$26CO + 22CO^2 + 15H^2 + 14H^2O + 11N^2$

Dans les conditions ordinaires d'explosion dans les armes à feu, avec une densité de charge maximum, les quantités de gaz produites se rapprochent plus ou moins de la limite ;

$$24CO + 24CO^2 + 17H^2 + 12H^2O + 11N^2$$

Dans l'explosion, on voit qu'il ne se produit pas de bioxyde d'azote, ni de vapeurs nitreuses ; mais lors d'une combustion plus lente, quand les produits de la combustion s'échappent librement à une pression à peu près égale à la pression atmosphérique—comme dans un feu raté—la composition de gaz (en vol.) est, en pour-cent:

NO.....	24,7
CO	41,9
CO^2.....	18,4
H.....	7,9
N.....	5,8
CH^4.....	1,3
	100

(Voy. Karolyi, *Phil. Mag.* 1863, 266 ; et Abel, *Phil. Trans.*. 1866, 269 ; 1867, 181).

Usages industriels des nitrates de cellulose. — Ces produits donnent lieu à des applications importantes et variées. Nous allons noter celles qui reposent sur leurs propriétés essentielles.

Explosifs. — Les produits dont le coton-poudre — ou d'autres nitrates de cellulose — est le principal constituant sont de trois classes principales : 1° formés par les nitrates seuls ; 2° les nitrates additionnés de sels inorganiques contenant de l'oxygène disponible pour la combustion, ou des dérivés aromatiques nitrés, etc.; 3° les nitrates mêlés ou dissous dans la nitroglycérine (gélatine explosive, ballistite, ou cordite). On trouvera un exposé de ces explosifs modernes, avec les déterminations de leurs constantes d'explosion, dans une communication de Macnab et Ristori, *Proc. R. S.* 1894, 56.

Celluloïd, xylonite, etc. — Les nitrates inférieurs sont traités par des dissolvants d'un

Digitized by Google

caractère spécial (acétone, camphre, etc.), additionnés ou non de substances diverses, pour former des masses plastiques que l'on découpe en articles de formes et d'usages les plus variés.

Collodion, vernis et pellicules de collodion. — Les nitrates inférieurs se dissolvent dans l'alcool-éther ou d'autres dissolvants (acétate d'amyle et benzène, etc.) en solutions transparentes qui, évaporées, donnent des pellicules vitreuses d'une élasticité et d'une ténacité considérables. Les produits en solution ou sous la forme de pellicules trouvent de nombreux emplois, principalement en photographie.

Les récentes recherches de E. Bronnert ont étendu la série des dissolvants pratiques des nitrates de cellulose. En présence de « certains acides organiques ou inorganiques, ou de leurs dérivés (sels ou éthers) » l'alcool dissout les nitrates, et ces collodions alcooliques reviennent à des prix relativement bas (Voy. E. P. 6858[86]). Il est important d'observer que ces nitrates conservent d'une manière remarquable les propriétés physiques essentielles de la cellulose originale, ce que l'on met en évidence en comparant les produits précédents avec ceux que l'on obtient en régénérant la cellulose ses solutions de thiocarbonates. Mais le procédé de transformation des nitrates en un fil continu, qui peut s'employer comme substance textile, montre encore mieux cette analogie de propriétés. Le produit est connu sous le nom de *soie artificielle.*

Divers inventeurs ont imaginé des procédés pour filer les solutions de nitrates de cellulose, l'un d'eux se réduit à une opération mécanique d'une extrême simplicité. Il est essentiel, pour la production d'un fil de résistance suffisante pour supporter la tension du procédé du tirage que les solutions employées contiennent une certaine proportion minime du nitrate dissous. Le Dr Lehner, de Zurich (1), après avoir étudié les différents problèmes qui se rattachent au sujet, a trouvé que l'addition d'acide sulfurique dilué au collodion ordinaire qui contient une quantité de pyroxyline (10-12 %) insuffisante pour être travaillée dans les conditions requises, produisait un changement moléculaire qui donnait à la solution la fluidité nécessaire. Avec cette solution, on effectue les transformations en fil de la façon suivante : on fait écouler la solution soigneusement filtrée et libre de bulles par des tubes de verre jusqu'à un niveau inférieur, d'où elle se distribue d'une façon constante, par des orifices étroits, Les extrémités de ces orifices étroits plongent dans un vase en verre rempli d'eau.

A sa sortie, la solution se trouve aussitôt coagulée en une gelée transparente d'une souplesse considérable. Par une légère traction sur la gelée maintenue entre les doigts ou avec une pince, on produit un fil ; et en fixant l'extrémité de ce fil à une roue légère tournant avec une vitesse constante, on peut étirer d'une manière continue un fil d'un diamètre uniforme. En tordant ensemble plusieurs fils suivant le procédé ordinaire du « moulinage », on obtient le fil textile artificiel. Après avoir chassé l'eau d'hydratation, les fils prennent le vif éclat blanc de la soie débouillie.

Le produit est cependant formé de nitrate explosif, contenant 11-12 % de N, et, pour être propre à la consommation, on doit dénitrer la « soie » par un traitement à froid avec du sulfure d'ammonium. Ce procédé n'altère pas le lustre des fils, et, bien mené, il donne un produit qui n'est pas plus inflammable que le coton ordinaire. Une étude récente [Lehner], établit un rapprochement et une relation étroite entre le produit dénitré et une cellulose normale. De fait, il n'en diffère que par sa résistance plus faible à l'action des alcalis et une proportion plus élevée d'eau hygroscopique qu'il absorbe dans l'atmosphère. Les auteurs ont proposé pour le produit le nom de *lustrocellulose* [*J. Soc. Chem. Ind.*, 1895, 317].

La résistance à la tension de la « soie artificielle » est 70 % de celle du produit naturel du même degré de finesse. Son élasticité est aussi inférieure, dans la même porportion ; mais elle possède un lustre supérieur.

Autres décompositions des nitrates de cellulose. — A côté de la décomposition explosive en produits gazeux, ces éthers de cellulose sont capables de se décomposer d'une manière moins énergique en passant par certains états, en donnant un grand nombre de produits ; les uns de poids moléculaires faibles, comme les acides carbonique, formique, oxalique, saccharique et des acides oxynitrés ; d'autres plus voisins de la cellulose primitive : des composés gommeux acides qu'on a rangés dans les séries pectiques. Ces décompositions ont été observées par de nombreux chimistes (Maurey, Béchamp, Kuhlmann, Pelouze, De Luca, *Compt. Rend.* **28**, 313; **37**, 134; **42**, 676; **59**, 363; **59**, 487; Divers, *Journ. Chem. Soc.* [2], **1**, 91), sans toutefois jeter aucune lumière sur la chimie de la cellulose.

Une décomposition d'un caractère analogue s'effectue par l'action graduelle de solutions d'hydrates alcalins sur les nitrates. M. Will a étudié cette action à un point de vue plus théorique, comme le suggère le titre de la communication contenant ses résultats : *Ueber oxybrenztraubensäure, ein neues Product des babaues der Cellulose* (*Berl. Ber.* **24**, 400).

Le procédé qui donne ce produit caractéristique, l'acide hydroxypyruvique, consiste à traiter la solution éthérée alcoolique de pyroxyline (contenant 11,2 % N), par une solution de soude 10 % ; on agite de temps en temps les deux couches des solutions jusqu'à ce que

(1) Voy. le brevet allemand D. P. 58508 (1890). Il faut aussi mentionner les brevets antérieurs de De Chardonnet (1885) et Du Vivier (1889). Voy. D. P. 38368 (1885) et 46125 (1888), aussi D. P. 2570 (1889).

Digitized by Google

la décomposition soit complète, ou l'on abandonne à la température ordinaire pendant 24 à 30 heures. La solution alcaline est acidifiée, puis chauffée pour compléter le déplacement des oxydes inférieurs d'azote; on traite ensuite par la phénylhydrazine en présence d'un excès d'acide acétique. On obtient ainsi l'osazone de l'acide cétonique $CH^2OH - CO - COOH$. On peut aussi isoler l'acide directement, en précipitant son sel de plomb dans la solution alcaline après l'avoir neutralisée; on décompose alors ce sel à la manière usuelle avec l'hydrogène sulfuré.

L'objet de l'auteur, en étudiant cette réaction, était d'élucider la constitution de la cellulose; et, quoique les résultats soient jusqu'ici trop fragmentaires pour tirer des conclusions définitives, ils indiquent une direction dans laquelle le problème peut être attaqué avec succès. Il est clair que pour arriver à la connaissance de la molécule de cellulose, les efforts doivent tendre aux procédés de direction régulière, dont il est très peu qui permettent un contrôle suffisant pour être profitables. Aussi faut-il espérer que cette décomposition sera étudiée d'une façon plus complète, d'autant plus qu'une communication privée nous apprend que le produit caractéristique s'obtient en proportion relativement élevée, indiquant une direction principale de clivage de la molécule de la cellulose.

Des tentatives pour arriver aux poids moléculaires de ces composés : benzoates, acétates et nitrates, par la méthode de Raoult, n'ont jusqu'ici amené à aucun résultat. Les éthers de la cellulose semblent produire une forte dépression anormale et, de plus, variable, du point de congélation de l'acide acétique, qui est un dissolvant général de ces dérivés, de sorte qu'on ne peut tirer aucune conclusion des abaissements observés quant à la grandeur moléculaire de ces composés, à l'état non dissout; et si nous interprétons ces abaissements observés dans les solutions acétiques d'après les vues généralement acceptées, nous devons considérer les molécules à l'état de solution comme subissant une désagrégation ou une association. Il n'y a pas d'objection *à priori* à cette manière de voir, et elle semble en effet être en harmonie avec beaucoup des réactions caractéristiques de la cellulose, en particulier avec celles où elle ressemble, à un certain degré, aux sels inorganiques.

Cellulose et Acide sulfurique.

La cellulose de coton s'attaque rapidement et se dissout dans l'acide sulfurique concentré.

On peut regarder le produit initial comme un acide celluloso-sulfurique; mais on observe ensuite une désagrégation moléculaire rapide, et il en résulte une série de sulfates de formule générale $C^{6n}H^{10n}O^{5n-x}(SO^4)^x$. La décomposition de la molécule de la cellulose est un phénomène progressif, accompagné par une augmentation de la rotation droite et du pouvoir réducteur (CuO) du produit.

Les acides libres sont des corps amorphes, très hygroscopiques, solubles dans l'alcool et l'eau; les solutions aqueuses s'hydrolysent complètement en glucose et acide sulfurique à l'ébullition. Les sels de Ca, Ba et Pb s'obtiennent en neutralisant les solutions aqueuses par les oxydes respectifs et précipitant ensuite par l'alcool. Dans l'eau bouillante, ces sels perdent la moitié de leur acide sulfurique d'après l'équation :

$$C^{6n}H^{10n-x}O^{5n-x}(SO^4H)^x + \frac{x}{2}H^2O =$$

$$C^{6n}H^{10n}O^{5n-\frac{x}{2}}(SO^4H)^{\frac{x}{2}} + \frac{x}{2}H^2SO^4$$

(Hönig et Schubert, *Monatsh.*, **6**, 708; **7**, 455.)

On peut donc dire que la réaction est une hydrolyse progressive passant d'une série de dextrines à un hydrate de carbone de poids moléculaire minimum. Cette transformation de la cellulose en un sucre fut établie au commencement du siècle (Braconnot, 1819). Des recherches récentes ont établi l'identité de ce sucre avec le dextrose (rotation $[\alpha] = 53,0$). Le procédé de l'hydrolyse consiste dans les opérations suivantes : la cellulose (50 gr.) est dissoute, à froid, dans de l'acide sulfurique concentré (250 gr. $H^2SO^4 + 84$ gr. H^2O); on abandonne la solution, puis on dilue jusqu'à ce que l'acidité soit de 2 % H^2SO^4; on porte finalement à l'ébullition. On isole le dextrose cristallisé par la méthode ordinaire (Flechsig, *Zeitschr. f. Physiol. Chem*, **7**, 523).

La réaction entre la cellulose de coton et les autres celluloses du groupe de coton (voy. plus loin) — et l'acide sulfurique est très simple, si l'on considère les produits formés, qui se transforment finalement en dextrose, en rendement quantitatif (Flechsig).

La réaction est plus compliquée dans le cas des autres celluloses, comme la cellulose de bois. La solution initiale dans l'acide concentré est colorée, et, par dilution et ébullition, il se forme beaucoup de produits insolubles. Bien que le dextrose soit un des produits de l'hydrolyse, on n'en obtient que des quantités relativement faibles (Linsey et Tollens, *Annalen*, **267**,371), et il semble être accompagné d'autres hydrates de carbone. On verra, dans la suite, que les celluloses de ce groupe sont des oxycelluloses, contenant des groupes CO réagissant facilement et se condensant rapidement en furfurol. Dans ces cas, l'hydrolyse est sans doute accompagnée de condensations et d'autres complications.

Ce sujet a été étudié récemment d'une manière plus approfondie, par A. L. Stern (*Thèse pour le doct. ès-sc.*, Univ. de Londres, 1894), et voici un extrait des résultats qu'il a obtenus.

1) *Composition du corps formé en dissolvant la cellulose dans l'acide sulfurique.* — Outre la détermination des proportions empiriques des constituants dans les produits isolés sous forme de sels de Ba, l'auteur a mesuré la rotation optique des solutions et leur pouvoir réducteur sur l'oxyde cuivrique. Les premières mesures sont

Digitized by Google

expérimentées en *d*), et les dernières en dextrose réduit, K = 100 (0,4535 gr. de dextrose correspond à 1 gr. CuO). *a*) Solution de cellulose à 5°; *b*) Solution à 15°. Dans les deux cas on obtient le composé $C^6H^8O^3(SO^4)^2Ba$; les produits étaient sans action sur la liqueur de Fehling; le pouvoir rotatoire variait directement avec la température de la dissolution; ainsi pour *a*) la rotation était + 24° et pour *b*) + 54°. Le rendement en sel de Ba soluble était 48 °/₀ de la théorie; le reste de la cellulose se trouvait avec le $BaSO^4$ obtenu en neutralisant le liquide acide avec $BaCO^3$ (1).

Hydrolyse du produit. — Les solutions des composés furent chauffées pendant 30 minutes à 100° C. en présence d'acide sulfurique libre (2 °/₀ de la solution). Les produits furent isolés dans chaque cas sous forme de sels de Ba. On obtient des composés de même formule $C^{18}H^{28}O^{13}(SO^4)^2Ba$. Le rendement s'élevait pour *a*) à 95 °/₀, pour *b*) à 80 °/₀ de la quantité calculée. Le restant était convertit en dextrose. Les rotations des produits étaient différentes; ainsi celles des sels de Ba étaient pour *a*) + 25°, pour *b*) + 75°. Les réductions de CuO étaient pour *a*) K = 23,3; pour *b*) K = 18,1.

2) *Hydrolyse graduelle de l'éther disulfurique.* — Le produit initial de composition empirique: $C^6H^{10}O^3(SO^4)^2$ fut alors soumis à une hydrolyse graduée; les conditions étaient les mêmes que précédemment et les différents stages définis par la durée de l'hydrolyse; on étudiait, pour cela, les produits à des intervalles de 7, 15, 20 minutes.

On peut résumer les résultats comme suit :

$C^6H^8O^3(SO^4H)^2$ à l'ébullition dans une solution de 2 °/₀ H^2SO^4 donne successivement :

$C^6H^8O^3(SO^4H)^2$	$C^6H^9O^4.SO^4H$
$C^6H^8O^3(SO^4H)^2$	$3C^6H^9O^4.SO^4H$

Jusqu'ici il ne se produit pas de sucre (dextrose), le résultat est une perte d'acide sulfurique et la formation d'un éther monosulfurique $C^6H^9O^4.SO^4H$ semble être la limite. Ce produit, aussi bien que l'éther disulfurique primitif, est sans action sur la liqueur de Fehling.

Les produits suivants se forment à mesure que l'hydrolyse avance:

$5C^6H^9O^4.SO^4H$	$C^{12}H^{19}O^9.SO^4H$
$2C^6H^9O^4.SO^4H$	$C^{12}H^{19}O^9.SO^4H$

Ce stage indique une décomposition plus avancée de l'éther monosulfurique; elle a lieu rapidement et elle n'est pas facile à régler. L'hydrolyse fut alors poussée plus loin pendant un temps plus long, de 30-120 minutes. Pour résumer les résultats, disons qu'il se forme du sucre et des produits acides contenant beaucoup moins de baryum et d'acide sulfurique. Le sucre formé est le dextrose. Les produits suivants furent étudiés :

(1) Ce résidu devrait être étudié.

$6H^2SO^4.C^{12}H^{18}O^9$	$10H.SO^4C^6H^9O^4.2HSO^4C^{12}H^{19}O^9$
$H^2SO^4.C^{12}H^{18}O^9$	$HSO^4C^{12}H^{19}O^9$
$H^2SO^4.C^{12}H^{18}O^9$	$4C^{12}H^{19}O^9SO^4H$
$H^2SO^4.C^{12}H^{18}O^9$	$4C^{12}H^{19}O^9.SO^4H.2C^6H^{12}O^6$

Les sels de Ba correspondant à ces produits, contiennent plus de Ba qu'il n'est nécessaire pour saturer le groupe SO^4H.

Il est très probable que l'un des groupes OH de la molécule de la cellulose décomposée acquiert des fonctions acides.

Les produits sont appelés par l'auteur acides celluloso-sulfuriques; mais cette désignation est trompeuse.

Les points les plus importants de cette étude soignée de la décomposition moléculaire de la cellulose sont : 1° que la molécule de cellulose peut être décomposée ou dédoublée, sans qu'il se forme des groupes aldéhydiques CO; 2° la différenciation de deux groupes OH de l'unité C^6 comme ayant une basicité supérieure ou une fonction alcoolique; 3° que, par le dédoublement de la molécule, des groupes OH de la cellulose se rapprochent des fonctions acides.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 9 novembre 1898.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. E. Nœlting, Delaharpe, Fischesser, Grandmougin, Grosheintz, E. Kopp, Oswald, Romann, Oscar Schmerber, Henri Schmid, Cam. Schœn, E. Trautmann, Félix Weber, Weiss, Wild, Wyss, Zübelen, Freyss; total : dix-huit membres.

M. Ad. Kopp, de Strasbourg, assiste comme invité.

M. Nœlting préside, en l'absence de M. Albert Scheurer.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Régulateur automatique pour étendages. — L'auteur propose un thermomètre à mercure dont le réservoir et la tige sont traversés chacun par un fil de platine. Le fil de platine qui traverse la tige affleure exactement au degré que l'on veut maintenir. Si l'on fait passer un courant électrique dans les fils, le thermomètre marquant un degré inférieur à celui qu'il s'agit d'atteindre, le circuit est interrompu et demeure tel jusqu'au moment où, par suite d'une augmentation de température, la colonne de mercure dilatée arrive au contact du fil supérieur et ferme le circuit.

Si on intercale dans le circuit un électro-aimant agissant sur un levier susceptible de fermer une vanne ou un robinet placé sur la conduite de vapeur, l'obturation se produira chaque fois que la température voulue aura été atteinte. Ce système a déjà été proposé à la Société industrielle, il comporte plusieurs objections : 1° la difficulté d'un réglage précis par suite des frottements de robinet; 2° celle qui consiste à établir, par ce moyen, un régime constant d'admission de vapeur ne marchant pas par saccades. Enfin, l'ensemble du système est à l'état de simple idée. La Société industrielle demande, non pas un projet, mais un appareil réel

Digitized by Google

dont elle se chargera de faire l'essai. — Eu égard à ces considérations, le comité juge que le mémoire au concours n'atteint pas le but visé.

Crépage de laine, par M. Ed. Siefert. — L'auteur pratique le crêpage de la laine en imprimant des sulfocyanates dont l'action, au vaporisage, compromet moins la solidité de la fibre que le sel d'étain, le chlorure de zinc, les bisulfites, les acides tartriques ou citrique et la résorcine. Ce dernier corps jouit également de la propriété de contracter la laine. Mais il s'attache au problème une autre donnée difficile à résoudre et qui réside dans la méthode de vaporisage.

Pour tourner cette difficulté, l'auteur a imaginé un système de vaporisation continu, dont il donne la description et grâce auquel le tissu, pendant qu'il est dans la vapeur, n'est soumis à aucune tension et repose sur un coursier en ficelles. Les échantillons joints à cette note sont d'une réussite parfaite. En raison de la nouveauté qu'offre cette fabrication, le comité renvoie le travail de M. Siefert à l'examen de MM. Cam. Schœn et Eug. Grandmougin.

Tungstate de baryum. Son application pour produire, par impression, des effets blancs imitant le broché (1) (Pli cacheté du 23 février 1895). — Le pli cacheté déposé par M. Albert Scheurer décrit un procédé pour obtenir des effets blancs opaques sur divers tissus. On imprime du tungstate de soude et l'on passe en chlorure de baryum. Le blanc obtenu peut être teinté avec des colorants immédiats que l'on introduit dans la couleur.

On peut associer la production de ce blanc au tungstate à l'impressiou d'une couleur à la soude destinée à produire un effet crêpé.

Noté de M. Albert Scheurer concernant ce pli cacheté. — Ce procedé breveté a donné lieu à un article lancé par la maison Scheurer, Lauth et Cie en 1894, sous le nom d'*opaline*. On peut teinter la couleur au tungstate de soude avec des colorants immédiats et vaporiser avant le passage en chlorure de baryum. On peut aussi, pour colorer le blanc en nuances pâles et très solides à la lumière, incorporer dans la couleur des colorants plastiques tels que : l'outremer, le chromate de plomb, le vert Guignet, le vermillon. Ces corps, enrobés par la précipitation du tungstate de baryum sur la fibre, s'y trouvent fixés solidement pour résister au savon tiède. La couleur d'impression se compose d'adragante et renferme, par kilog, 250 à 350 grammes de tungstate de soude. Le bain de chlorure de baryum est monté à raison de 50 grammes de sel par litre d'eau. Le passage se fait à froid.

Tungstates métalliques divers associés à la fabrication du blanc au tungstate de baryte (Pli cacheté du 12 mars 1895). — Dans ce pli cacheté, M. Albert Scheurer énumère un certain nombre de sels métalliques que l'on peut imprimer concurremment avec une couleur renfermant du chlorure de baryum. On passe, après impression, en tungstate de soude et l'on obtient une série de couleurs opaques, y compris le blanc, avec lesquelles on produit des effets brochés en couleurs.

Dans ces conditions :

Les sels de chrome donnent un vert rabattu,

Les sels de fer (ferriques) donnent un jaune d'ocre,

Le sel de cobalt donne un violet,

Le sel d'étain (protochlorure) donne un jaune clair vif,

Les sels de cuivre donnent un vert bleu très vif.

Certaines de ces couleurs résistent très bien au savon. Le tungstate de cobalt supporte moins bien cette opération.

Le comité demande l'impression au Bulletin, avec échantillons à l'appui, des deux plis de M. Albert Scheurer.

Dissolution de corne pour communiquer aux tissus un aspect soyeux (Pli cacheté du 28 octobre 1887). — M. Ancel emploie la corne ou épidermose. La corne ou kératine contient, en moyenne, 1 % de cendres (phosphates et fluosilicates). La kératine possède les propriétés de la fibroïne (matière essentielle de la soie).

On dissout la corne dans l'acide phosphorique ou dans la soude caustique (5 à 10 % du poids de la corne) à une température de 50°. Cette dissolution s'applique, à 30° ou 50° de chaleur, sur le tissu préalablement privé, par un séchage, de son eau hygrométrique.

Après application de la dissolution et séchage, on passe le tissu en chlorure de calcium additionné de 1 à 2 centièmes de chlorure de magnésium. Il se produit ainsi un précipité de kératine et de phosphate de chaux et de magnésie. Ces sels serviraient à donner à la kératine plus de fixité. Le phosphate de magnésie contribuerait à donner au tissu l'éclat soyeux. — Une décision concernant l'examen de ce pli est remise à la prochaine séance.

Bistre de dinitrosorésorcine (Pli cacheté de MM. Frères Kœchlin, du 23 juillet 1887). — M. Félix Binder a observé que la dissolution brune que produit la dinitrosorésorcine dans l'ammoniaque est susceptible de fixer sur les tissus, par vaporisage, une couleur bistre très résistante. L'auteur décrit la façon dont se comporte cette nouvelle couleur en présence du mordant usuel et de différents sels métalliques, et la propriété qu'elle possède de fixer, comme le tannin, les matières colorantes basiques, ainsi que les moyens qui permettent l'enlevage du bistre de dinitrosorésorcine. Il termine sa note par une observation relative à l'action du bisulfite de soude sur la dinitrosorésorcine. Il se produit, dans ce cas, un colorant brun très soluble et susceptible de se fixer sur laine et sur soie et doué d'une grande solidité. — Le comité vote l'impression *in extenso* du pli cacheté de M. Binder, mais demandera, auparavant, à l'auteur s'il ne désire pas remettre de note complémentaire.

Un pli n° 689, déposé par MM. E. Kopp et Eug. Grandmougin sur la même question, mais d'une date postérieure (21 mai 1892), et ne portant que sur une application sur laine est classé aux archives.

Emploi des quinone-oximes et leur fixation directe sur fibre, par MM. Ed. Kopp et Eug. Grandmougin (Addition au pli cacheté n° 689). — Les quinone-oximes sont susceptibles de teindre directement la laine, le coton et la soie en des couleurs très solides mais peu variées. L'action de l'ammoniaque sur la dinitrosorésorcine ou les nitrosonaphtols est due à un phénomène de simple dissolution; l'ammoniaque peut être remplacée avec autant d'avantage par un autre alcali, par exemple de la soude caustique. Le bisulfite de soude, employé comme dissolvant pour la nitrosorésorcine, produit une transformation chimique de ce corps; les nitrosonaphtols se dissolvent sans altération dans le bisulfite. Le nitrosodérivé du sel R teint la laine en jaune et se fixe de même au vaporisage. — Le comité demande l'impression de cette note au Bulletin.

(1) Voir *R. G. M. C.*, **2**, 306 et éch. nos 47 et 48.

Digitized by Google

Chromate de chrome. — Le corps obtenu par M. Gallois est connu, de longue date, de tous les chimistes qui se sont occupé d'impression. — Une décision sur la destination de ce pli sera prise dans la prochaine séance.

Papier de sûreté. — M. Alb. Schlumberger a déposé un pli cacheté le 22 février 1888, sur un papier de sûreté. — Renvoyé à l'examen de M. Freyss.

Manuel sur l'essai des drogues. — MM. Nœlting, Wild et Grandmougin ont examiné le manuel « Faerbereichemische Untersuchungen », de M. Heermann, visant le prix n° 36 (séance du 9 mars 1898). Ce travail remplit, en principe, les conditions du prix; il aurait été, toutefois, désirable que certains chapitres, comme celui concernant les mordants, soient traités moins sommairement. L'auteur a adopté la classification des sels d'après leurs acides combinés; cet arrangement n'est guère favorable : une division d'après les bases eût été bien plus avantageuse. Les rapporteurs proposent d'attribuer à l'auteur une médaille de bronze et de laisser subsister le prix en vue d'autres publications sur le même sujet. — Le comité approuve ces conclusions et demandera à la Société de décerner à M. Heermann une médaille de bronze.

Action de 44 éléments comme mordants dans la teinture de la laine. — Les échantillons accompagnant ce travail ont été présentés dans la dernière séance. M. Gandourine a étudié, comme mordants, tous les éléments connus (à l'exception de quelques sels rares inabordables) susceptibles de se fixer d'une manière quelconque sur laine. L'auteur indique les couleurs communiquées à la laine par la fixation de ces éléments et celles obtenues par la teinture dans les colorants suivants:

Rouge d'alizarine, orangé d'alizarine bleu d'alizarine S, campêche, jaune d'alizarine GG, chromotrope 2 B (Hœcht), céruléine S, bleu pur diamine (Cassella). Les résultats obtenus indiquent clairement qu'il n'existe aucune relation entre le pouvoir de mordançage des éléments et leur poids atomique. — Le comité demande l'impression de ce travail au Bulletin.

Dissolution de l'or dans les cyanures alcalins. — L'action dissolvante des cyanures alcalins sur l'or est établie, d'après les recherches de M. Elsner, par l'équation suivante :

$$2Au + 4KCN + O + H^2O = 2(AuCN.KCN) + 2KOH$$

L'atome d'oxygène nécessaire à cette réaction est fournie généralement par l'air dissous dans l'eau. Plusieurs procédés brevetés ont été imaginés dans le but de favoriser l'action dissolvante des cyanures alcalins par l'addition d'oxydants métalliques : bioxyde de sodium, ferricyanure de potassium, etc. MM. Nœlting et G. Forel ont essayé d'utiliser, à cet effet, des oxydants organiques ; les meilleurs résultats ont été obtenus par l'addition de quinones oximes, en particulier des nitrosonaphtols. Le cours de ces expériences a été interrompu par la prise d'un brevet (D. R. P., n° 85244), de la part de M. Schering, qui revendique comme moyen de dissolution de l'or dans les cyanures alcalins l'addition de composés organiques de la classe des dérivés nitro ou nitroso, comme, par exemple, les nitrophénols, nitrobenzène, nitroglycérine, nitrosonaphtol, dérivés sulfoconjugués des nitrophénols, etc. Les auteurs ont, néanmoins, repris leurs essais dans un but théorique et donnent, sous forme de tables, l'étude de l'action qu'exercent une série de composés organiques sur le pouvoir dissolvant des cyanures alcalins. — Le comité demande l'impression de ce travail au Bulletin.

Solubilisation de l'amidon par la diastase. — M. Romann a examiné le pli cacheté de M. Endler (séance du 13 octobre 1897) et conclut, après expériences, que l'addition d'une infusion de malt à l'épaississant d'amidon dans les couleurs d'impression, dans le but de solubiliser l'amidon immédiatement après l'impression, ne présente que des désavantages, contrairement aux déclarations de l'auteur. La couleur s'amincit en vieillissant, coule au vaporisage, surtout après l'impression au moyen de gravures fortes, et ne donne pas de fabrication régulière. Il est préférable de malter les pièces, après l'impression, d'après le procédé usuel. — Le rapporteur propose de caser le pli aux archives. — Approuvé.

Fournisseurs en caoutchouc. — L'examen de cette demande de prix (séance du 9 février 1898) ne peut se faire avec le petit échantillon de caoutchouc accompagnant la note. M. Romann, désigné comme rapporteur, propose de demander à l'auteur l'envoi d'un fournisseur complet permettant l'exécution d'un essai pratique. — Le comité demandera, à cet effet, à la Société l'ouverture du pli contenant le nom de l'intéressé.

Tableau des matières colorantes. — M. Lehne adresse à la Société le second fascicule de son tableau des matières colorantes artificielles : « Tabellarische Uebersicht über die Künstlichen organischen Farbstoffe ». — Le comité adresse ses remerciements à l'auteur.

Nouveau procédé d'éthérification acide de l'hydroxyle phénique, des aldéhydes grasses ou aromatiques et des amines substituées. — A la suite d'une note parue dans les *Monatshefte für Chemie*, 1898, p. 459, de M. W.-H. Skraup, sur un procédé d'acétylation des alcools mono ou polyatomiques au moyen de l'anhydride acétique additionné d'acide sulfurique concentré, M. Freyss décrit sommairement une réaction identique dont il se sert depuis plusieurs années pour produire instantanément les acétates butyrates, etc., des phénols simples ou substitués, aldéhydes simples ou substitués de la série grasse ou aromatique, oxyaldéhyde, amines aromatiques substituées dans le noyau benzénique. Ce procédé permet d'obtenir, avec la plus grande facilité et un rendement quantitatif, les éthers acides des corps renfermant un plusieurs groupes hydroxyles ou aldéhydes, capables de s'éthérifier, même si cette éthérification ne pouvait être obtenue jusqu'à présent que par réaction prolongée de l'anhydride acétique à haute température sous pression ou par addition d'acétate de soude fondu. L'auteur démontre, par des exemples pris dans plusieurs classes et dérivés hydroxylés, l'excellence de la méthode ; il soumettra à la Société un travail sur ce sujet. — Le comité en demandera l'impression.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 h. 20.

Séance du 14 décembre 1898.

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents: MM. Albert Scheurer, Grandmougin, Grosheintz, Jaquet, Nœlting, Oswald, Romann, Oscar Schmerber, Henri Schmid, Cam. Schœn, Stamm, Weiss, Wild, Zürcher, Freyss; total quinze membres.

M. Chapuis, de Saint-Denis, assiste à la séance.

La lecture du procès-verbal donne lieu aux obser-

Digitized by Google

vations suivantes : Le pli cacheté de M. Ancel est classé aux Archives. Le pli cacheté de M. Gallois, concernant le chromate de chrome, est renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

Réducteurs alcalins, leur action sur les couleurs azoïques fixées sur tissu, par M. Jules Brandt. — M. J. Brandt a étudié l'action de la soude alliée au glucose, du stannite de soude et des sulfures alcalins :

Sur les dérivés azoïques de la paranitraniline;

Sur les dérivés azoïques de la paranitroorthoanisidine;

Sur les dérivés de la métanitraniline ;

Sur les dérivés azoïques de l'orthonitraniline ;

Sur les dérivés azoïques de l'orthonitrophénétidine.

Cette étude, très méthodique et dont les résultats se dégagent avec une netteté parfaite, ont amené l'auteur à la création d'une série de fabrications *conversion*.

Sur le rouge de paranitraniline :

— La soude + glucose produit un virage grenat ou puce intense si l'on fait intervenir un vaporisage d'une minute et demie.

— Les sulfures alcalins produisent un gris qui est la limite de la réaction.

— Le stannite de soude produit une conversion grenat, et à haute dose un enlevage presque blanc.

Sur les dérivés azoïques de la paranitroorthoanisidine :

— La soude + glucose détermine une conversion violette.

— Les sulfures alcalins une conversion grise passant au gris bleu vif.

— Le stannite effets analogues à ceux obtenus sur le rouge de para.

Sur les dérivés de la métanitraniline :

— La soude + glucose donne une conversion brune.

— Les sulfures alcalins, une conversion brun gris sans intérêt.

— Les tannite produit les mêmes effets que sur le rouge de para.

Sur les dérivés azoïques de l'orthonitraniline :

— La soude + glucose et les sulfures alcalins. — Conversion grise.

— Le sel d'étain seul. — Conversion grise allant jusqu'au blanc quand on emploie ce réactif en solution concentrée.

Sur les dérivés azoïques de l'orthonitrophénétidine :

— La soude + glucose détermine un enlevage blanc.

— Les sulfures alcalins. — Même effet, moins vert.

En appliquant les réactions, M. Jules Brandt a réalisé, en imprimant une bande à deux couleurs en orangé d'orthonitraniline et en rouge de para, puis, par-dessus, après traitement complet, un travers avec la couleur soude-glucose, un enlevage gris violacé rougeâtre sur l'orangé et puce sur le rouge, et obtenu ainsi un damier à quatre couleurs. Les échantillons qui accompagnent cette note montrent les effets intéressants auxquels on peut arriver.

M. Nœlting fait observer que la glucose comme réducteur des nitramines et colorants azoïques dérivés a été employée en premier par M. Rosenstiehl, D. R. P. 56456, du 20 décembre 1889.

Le comité vote l'impression de ce pli cacheté au Bulletin et prie M. Brandt d'y joindre des échantillons destinés à figurer dans cette publication.

Thermo-régulateur de M. G. Dorian. — L'auteur soumet à la Société industrielle une brochure très intéressante sur un nouveau régulateur de température basé sur l'emploi de membranes élastiques et demande à concourir pour les prix n°s 52 et 82; le prix n° 51 vise un psychromètre réglant automatiquement la température et l'humidité dans les étendages des fabriques d'indienne.

Pour réaliser la solution de ce problème, il faut établir : 1° un thermomètre réglant la température et susceptible d'agir sur le robinet ou la valve qui règle l'admission de la vapeur dans les tuyaux de chauffage.

2° Un thermomètre entouré d'une chemise mouillée et dont l'action s'exercerait sur le robinet de la conduite de vapeur qui débouche dans l'étendage et fournit l'humidité.

Un tel ensemble demande à subir l'épreuve de la pratique industrielle.

Si M. Dorian veut adresser à la Société industrielle l'appareil nécessaire aux essais qui seuls lui permettraient de se prononcer sur ses droits au prix n° 52 du programme des arts chimiques, le comité de chimie se chargera de faire établir le système dans une des maisons d'impression de la région pour la soumettre à l'épreuve de la pratique.

Le prix 8 concernant les arts mécaniques, l'examen de la demande de M. Dorian est renvoyé au comité de mécanique.

Demandes d'échange du Bulletin. — Bibliographie des sciences et de l'industrie. Cette publication pourra devenir d'un grand intérêt lorsqu'elle donnera le sommaire des publications et l'indication des ouvrages parus dans tous les pays sur les questions de chimie appliquée à l'industrie. Avant de se prononcer en faveur d'un échange avec le Bulletin, le comité désire prendre connaissance de plusieurs numéros de cette publication.

Färber und Wäscher. Le comité, avant de prendre une décision concernant l'échange du Bulletin, désirerait avoir à sa disposition quelques exemplaires de cette publication.

Enlevage rouge à la rosophénine sur noir d'aniline uni, par M. Ed. Steiner. — Le rosophénine de Clayton, additionné de soude caustique et d'aluminate de soude, est imprimé sur tissu plaqué en noir d'aniline. On vaporise deux minutes en gaz ammoniac et on vaporise deux heures. Le rouge ainsi obtenu est très beau, mais il ne tient pas au soleil.

Fond noir impression sur rouge uni. — Noir au bleu turquoise tannin et dinitrosorésorcine pour impression de fonds sur rouge uni, par M. Ed. Steiner. — L'examen de ces deux notes est renvoyé à M. Grandmougin.

Impression de couleurs d'alizarine avec mordant de tannin et zinc. — M. Nœlting présente au nom de MM. Otto Charles Kohn et Thadée Skawinski une note accompagnée d'échantillons dans laquelle les auteurs signalent l'emploi d'un mordant au tannin et acétate de zinc pour les couleurs d'alizarine. — Renvoyé à l'examen de M. Boury.

Densité calculée d'un mélange de deux liquides, formule donnant les doses voulues pour un mélange de densité déterminée, par M. Freyss. — Le moyen d'obtenir par simple pesée de deux liquides de différente densité une unité de poids, soit 1000 grammes, d'un liquide de densité intermédiaire, est donné par la formule suivante :

Digitized by Google

$$\frac{\left(\frac{1000.\Delta - d}{d} \quad \frac{D}{D-\Delta}\right).1000}{\left(\frac{1000\Delta - d}{d} \quad \frac{D}{D-\Delta}\right) + 1000} = x$$

$$1000 - x = y$$

D, Densité de liquide plus dense.
d, — — moins dense.
Δ, — — à obtenir.
x, poids de liquide le plus dense.
y, — — moins dense.

Densités prises au même degré de température, soit + 15° au moyen de la balance de Westfahl.

Cette formule ne trouve son application que pour les liquides non contractiles. Elle permet aussi de déterminer exactement dans un mélange de densité connue, de deux corps de densités suffisamment différentes, la teneur centésimale de chacun des composants.

L'impression de cette note est demandée.

Crépage de la laine. — MM. Cam. Schœn et Eug. Grandmougin rendent compte de l'examen qu'ils ont fait du travail de M. Ed. Siefert (séance du 9 novembre 1898). Après quelques observations sur l'action qu'exercent sur les tissus les corps susceptibles de produire, par un contact prolongé avec la fibre ou un court vaporisage, un rétrécissement du tissu, les rapporteurs confirment les excellents résultats obtenus avec les sulfocyanates préconisés par M. Siefert et demandent l'impression du travail de l'auteur suivi du rapport de MM. Schœn et Grandmougin. — Adopté.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures 1/4.

REVUE DES JOURNAUX

INDIGO. — Formation dans les procédés d'extraction industrielle, par **M. BRÉAUDAT** (*Comptes rendus*, 1898, p. 769). — La formation de l'indigo par la fermentation des plantes du genre *Indigofera* a été attribuée par Alvary à l'intervention d'un bacille (Voy. *R. G. M. C.*, article Nicolle, 1898, p. 455).

D'après les recherches de M. Bréaudat sur l'*Isatis alpina*, crucifère qui donne de l'indigo et renferme de l'indican, la fermentation des feuilles de cette plante ne serait pas due à des microorganismes, mais à une diastase oxydante et une oxydase. La première, en présence de l'eau, dédouble l'indican en indigo blanc et indiglucine; la deuxième oxyde l'indigo blanc en indigo bleu à la faveur d'un alcali.

MORDANÇAGE DE LA LAINE. — Sur la théorie, par **MM. EBERLE** et **FR. ULFFERS** (*Färber-Zeitung*, 1898, p. 295, 309, 312. — Les auteurs exposent, dans cet article, les résultats qu'ils ont obtenus en cherchant à déterminer les réactions chimiques qui se produisaient dans le mordançage de la laine. Comme mordant, ils ont employé l'alumine de préférence au chrome pour se mettre à l'abri des complications provenant, dans ce dernier mordançage, de l'emploi du chrome à un degré d'oxydation supérieur à celui où il se fixe sur la fibre.

La laine possède la propriété bien connue de présenter à la fois un caractère acide et un caractère basique : elle s'unira donc aussi bien aux bases qu'aux acides et se teindra en couleurs basiques comme en couleurs acides. Ces deux caractères sont même si bien indépendants l'un de l'autre que de la laine, teinte en couleur acide, tirera autant de colorant à un bain d'une couleur basique que si auparavant elle n'avait pas été teinte et ces deux teintures resteront sur la fibre indépendantes l'une de l'autre. Le même cas se présente dans le mordançage et, si l'on chauffe de la laine dans une solution d'alun ou de sulfate d'alumine, la laine commence par absorber de l'acide. ce qu'il est facile de constater, le bain se troublant par suite de séparation d'alumine; mais en même temps de l'alumine s'est aussi fixée sur la fibre, lui communiquant ainsi la propriété de se teindre avec les colorants à mordants. Mais quelle est ici l'influence de la nature de l'acide et particulièrement de son énergie? M. le prof. Dr Ostwald a mesuré l'énergie de certains acides et ce sont sur ces acides, d'énergie connue, qu'ont porté les essais. Toutefois, certains ont dû être écartés, soit à cause de la faible solubilité de leurs sels d'alumine, soit à cause de leur trop grande instabilité. Tels sont les acides phosphorique, formique, acétique, propionique, butyrique, succinique, glycérique, citrique, cyanhydrique et gallique. Les essais ont été faits en présence d'alun et du sel neutre de potassium de chaque acide sur 10 gr. de laine chaque fois et en mordançant 1 h. 1/2; la teinture ultérieure de chaque mordant fut faite séparément avec 12 % d'extrait de campêche.

Le bain de mordançage contient : 1 équiv. alun + 1 équiv. sel neutre de K de l'acide :	Teinture en hématéine.	Chiffre d'énergie de l'acide déterminé par électrolyse	Chiffre d'énergie de l'acide déterminé par inversion du sucre.	1/100 gr. équiv. d'acide dissous dans 250 c.c. eau dissout alumine (Al^2O^3)
				gr.
Oxyisobutyrique.	Violet foncé....	1.2	0.010	2.004
Lactique.....	— —	1.0	0.014	1.884
Glycolique.....	— — (plus faible).	1.3	0.010	1.904
Oxalique.....	— rabattu.....	19.7	0.186	3.455
Malonique.....	— rouge clair..	3.1	0.031	1.954
Sulfocyanhydr..	— — ..	—	—	—
Malique.....	— rougâtre moyen	1.3	0.013	0.752
Tartrique.....	— bleuâtre — .	2.3	—	1.328
Sulfurique.....	Violet rougeâtre clair comme dans l'emploi de l'alun sans le sel de potassium.....	65.0	0.136	—
Éthylsulfurique .		»	1.000	—
Bromhydrique . .		100.1	0.080	—
Chlorhydrique. .		100.0	1.000	—

La conclusion tirée de ces essais est que la présence d'acide libre ou d'un sel acide dans le bain de mordant a une influence nuisible sur la teinture ultérieure, et cela d'autant plus qu'il y a plus d'acide ou qu'il est plus énergique. On peut d'ailleurs enrayer cette action par l'addition d'un alcali faible comme de l'ammoniaque diluée ou de l'alumine libre. On en peut également conclure que la pureté et l'intensité de la teinture en hématéine sur mordant d'alumine donnent des résultats d'autant meilleurs que l'acide était en plus petite quantité ou d'une plus faible énergie.

Cette théorie explique le fait bien connu qu'on augmente l'affinité de la laine mordancée pour les colorants en lui faisant subir des lavages répétés, l'acide de la laine étant ainsi éliminé et se retrouvant dans les eaux de lavage.

Pour mordancer la laine, il faut la mettre en con-

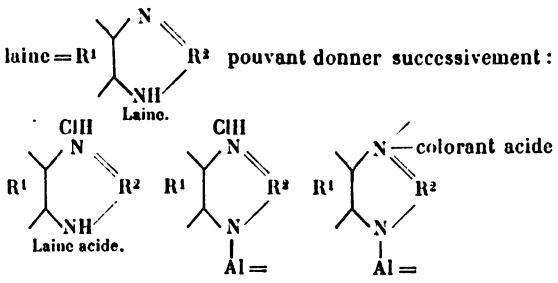
Digitized by Google

tact avec une solution de l'oxyde approprié ; il faudra donc, pour dissoudre ce dernier, un acide assez énergique, par exemple, pour l'alumine, l'acide sulfurique. Mais la laine, comme on l'a vu, attire, en même temps que l'alumine, une certaine quantité d'acide sulfurique nuisible aux opérations subséquentes de la teinture. Ajoute-t-on dès lors un sel alcalin à acide faible, l'acide fort du mordant s'unira à l'alcali de ce dernier et la laine, ne trouvant plus d'acide fort libre, fixera seulement l'oxyde métallique et l'acide faible mis en liberté. La teinture sera ainsi améliorée comme le confirme l'expérience.

Dans les résultats donnés plus hauts, certains acides paraissent cependant ne pas suivre cette loi : les acides sulfocyanhydrique, malonique et oxalique. L'acide sulfocyanhydrique, bien qu'énergique, donne de bons résultats, mais cela tient à son instabilité, cet acide se décomposant rapidement en CO^2, CS^2 et NH^3. L'acide fort a donc disparu remplacé par l'acide faible CO^2, lui-même en partie neutralisé par l'ammoniaque formée. Les acides malonique et oxalique ne donnent pas lieu à une décomposition de ce genre, mais forment en présence d'oxydes du genre Cr^2O^3 des composés analogues à ceux de l'acide cyanhydrique avec les oxydes de fer : les chromoxalates et chrommalonates correspondant aux ferricyanures.

De même il semblerait que dans le mordançage au bichromate, il y ait contradiction avec la théorie précédente, puisque la présence d'acides libres paraît plutôt avantageuse. Mais le bichromate est déjà un sel alcalin ; en présence d'un acide fort, l'acide chromique devient libre et, se fixant sur la fibre à l'état d'oxyde de chrome, perd ses propriétés acides, réaction qui sera encore facilitée par l'addition d'un acide organique à propriétés réductrices. A cet égard, on doit citer l'acide borosulfurique vendu sous le nom d'égalisol comme donnant d'excellents résultats.

De cette manière de la laine de se comporter, les auteurs en arrivent à lui supposer une formule schématique du genre :



On interpréterait ainsi facilement les résultats obtenus, l'acide mis en liberté dans le bain de mordant se fixant à l'azote basique — N = augmentant ainsi la nature acide du groupe — NH — qui s'unit à l'alumine. A la teinture, le colorant acide substituerait l'acide du mordant, ce déplacement se faisant suivant la loi des actions de masses moléculaires. L'acide du colorant à poids moléculaire élevé déplace l'acide à poids moléculaire moins élevé. Cette théorie s'est d'ailleurs vérifiée en faisant agir l'hématéine en quantités variables sur l'oxalate d'α-naphtylamine. L'acide du colorant substitue ici l'acide oxalique beaucoup plus énergique. L'hématéinenaphtylamine peu soluble se sépare, et la vérification se fait facilement par pesées du précipité. La réaction se fait quantitativement suivant la loi des actions de masses.

Il est dès lors facile de comprendre, que moins énergique sera l'acide du mordant à déplacer, meilleurs seront les résultats.

MERCERISAGE du coton en pièces, par MM. **A. A. SMIRNOFF** et **B. A. ROSENTHAL** (*Farber-Zeitung*, 1898, p. 309). — On emploie généralement, pour le mercerisage des pièces, des appareils spéciaux et compliqués de prix assez élevés. Dans beaucoup de cas, on peut pourtant s'en passer et obtenir les mêmes résultats avec une machine à laver et savonner au large et une rame sécheuse à élargir.

L'appareil se compose essentiellement de sept cuves à roulettes, séparées entre elles par deux rouleaux exprimeurs. Devant ces cuves s'en trouve une plus petite, également séparée des autres par deux rouleaux pouvant recevoir une forte pression. C'est dans cette dernière que se trouve la soude à 40° B. Les rouleaux inférieurs sont en cuivre, les rouleaux supérieurs en caoutchouc et portent tous un fort bombage.

La pièce passe d'abord dans la soude caustique, au sortir de laquelle elle est exprimée aussi fortement que possible ; elle circule ensuite dans la première cuve à l'air pour donner le temps à l'alcali de produire son action mercerisante, puis entre dans les deuxième et troisième compartiments où se trouvent des solutions bouillantes faibles de soude caustique et de sel de soude. Elle est alors lavée dans les quatrième et cinquième cuves, munies de tubes laveurs tournants qui projettent violemment l'eau contre le tissu par l'action de la force centrifuge. Enfin dans la sixième, elle est acidée par de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique faible bouillant, et dans la dernière est de nouveau lavée à fond comme avant le passage en acide. On lave ensuite au foulard à l'eau courante et exprime.

Les pièces sont dès lors prêtes pour la teinture en nuances moyennes et foncées. Pour les nuances claires, un chlorage préalable est nécessaire.

Après teinture, il ne reste plus qu'à sécher à la rame en ramenant la pièce à peu de chose près à sa largeur primitive, puis on apprête à la calandre à chaud sous une pression variant de 250 à 400 atmosphères.

Les pièces ainsi traitées ont un très bon toucher et un brillant soyeux très stable, inaltérable au lavage. Il faut toutefois avoir soin d'éviter les gouttes d'eau entre le passage en soude et le lavage, sans quoi on a des taches à la teinture.

***p*.-NITRANILINE DIAZOTÉE. — Sur sa stabilité en solution chlorhydrique et en solution acétique**, par M. **A. BUNTROCK** (*Leipziger Monatschrift für textil. Ind.*, 1898, n° 9, p. 608). — On admet en général que la *p*.-nitraniline diazotée est relativement stable en solution chlorhydrique, tandis qu'elle est très facilement décomposable en solution acétique. L'auteur a constaté que pour ce qui concerne la solution acétique, cette opinion est erronée. La recommandation que l'on fait dans la plupart des recettes pour la production du rouge de *p*-nitraniline sur la fibre, d'employer la solution diazoïque aussitôt après avoir ajouté l'acétate de sodium, car sans cela elle serait décomposée au bout de quelques heures et deviendrait inutilisable, ne repose sur aucune expérience. L'auteur a fait les

Digitized by Google

recherches suivantes pour se rendre compte de la stabilité plus ou moins grande des solutions de *p*-nitraniline diazotée. Il dissout, pour chaque essai, 20 gr. de *p*-nitraniline dans 50 gr. d'acide chlorhydrique à 22° B. et diazote par la méthode ordinaire avec la quantité voulue de nitrite de sodium; la solution diazoïque étendue à un litre est absolument claire; ces solutions ont été abandonnées pendant des laps de temps divers, les unes directement (solution chlorhydrique), les autres après addition d'acétate de soude, les unes exposées à la lumière, les autres conservées dans l'obscurité; la température était en moyenne de 24° C.

Après un laps de temps déterminé, chaque solution a été copulée avec une quantité correspondante d'acide naphtolsulfurique 1.4 en solution alcaline, puis la réaction étant achevée, l'excès d'acide naphtolsulfonique a été dosé avec une solution de chlorure de diazobenzène de titre connu.

On trouvera dans le tableau ci-dessous les quantités de dérivé diazoïque qui ont été retrouvées intactes après des temps différents :

	1 heure.	2 heures.	3 heures.	6 heures.	12 heures.	1 jour.	2 jours.	3 jours.	7 jours.	10 jours.	14 jours.	21 jours.	28 jours.
Solution chlorhydrique..	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Exposée à la lumière....	100	99.8	99.6	99.3	98.7	97.2	95.6	94	91.3	90.1	88.7	83.8	77.8
Privée de lumière.....	100	99 8	99.6	99.6	98.9	98.1	95.6	95	92.6	90	91.2	85.2	82.4
Solution acétique.....													
Exposée à la lumière....	99.8	99.3	98.9	98.3	95.9	91.1	86.7	84.9	80.2	77.1	74.8	69	61.6
Privée de lumière.....	100	99.7	99	98.9	97.3	94.2	91.3	88.6	85.2	82.8	79.4	75	69.1

La solution diazoïque acétique dépose au bout de peu de temps un précipité plus ou moins volumineux qui, après quatre semaines, remplit toute la masse; dans ce cas, qui ne risque du reste pas de se présenter dans la pratique, il n'y a qu'à filtrer la solution avant de s'en servir; cette filtration est du reste indiquée, car le précipité en question n'est pas sans influence et risque, au contraire, de produire des nuances résistant mal au lavage.

Si l'on considère que dans la pratique il n'y a aucun avantage à préparer le chlorure de *p*.-nitrodiazobenzène longtemps à l'avance, les recherches ci-dessus apportent la preuve expérimentale que la solution diazoïque résiste suffisamment, longtemps même dans une exploitation anormale.

Ces résultats, spécialement intéressants pour la teinture, le sont moins pour l'impression, en ce sens que dans cette industrie, ils doivent moins être pris en considération lorsqu'il s'agit de couleurs pour impression préparées à l'acétate; dans ce cas, en effet, le plus petit dégagement de bulles d'azote qui se produirait dans la couleur la rendrait plus ou moins impropre pour l'impression. F. R.

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

BREVETS CONCERNANT LE MERCERISAGE DU COTON

Procédé pour merceriser des écheveaux de fils de coton [*Jentsch*] (B. F. 274483, 29 janv. 12 mai 98).

La description de ce brevet est faite dans un français (?) incompréhensible ; on en jugera par la revendication que nous reproduisons telle quelle.

Procédé pour la mercerisation des écheveaux de fil de coton, caractérisé parce que ce procédé s'effectue graduellement pour éviter le changement de position des fils avec respect aux supports sous l'influence de la tension provoquée par une lessive caustiques, extrêmement alcaline, ou de forts acides, en nettoyant ces écheveaux dans les interruptions du procédé ?!

Procédé pour augmenter le brillant des fils, fils retors et tissus mercerisés [*Gassner*] (B. F. 276512, 30 mars-11 juillet 98).

On augmenterait le brillant, en étirant les fils à l'état humide et en les maintenant tendus jusqu'à siccité complète et encore plus, en humidifiant à nouveau les articles déjà séchés en les étirant et séchant encore sous tension, ou enfin en mercerisant de nouveau les articles déjà mercerisés, les étirant et séchant sous tension.

Le brillant serait aussi plus intense, en vaporisant, blanchissant, teignant ou imprimant toujours sous tension les fils ou tissus mercerisés, et les séchant également sous tension.

On trouve les mêmes indications dans les brevets d'addition de la Société Thomas et Prevost à son brevet principal 259625.

Perfectionn. aux machines à mordancer, finir ou merceriser les écheveaux de filés [*B. Cohnen*] (B. F. 278910 du 8 juin-29 sept. 98 et E. P. 12379, 2 juin 98-20 août 98).

Les figures 1 et 2 représentent les vues de front et de côté de l'appareil proposé. Il se compose de 6 paires de rouleaux $a^1b^1...a^6b^6$ supportant les écheveaux et mobiles autour d'un arbre w supporté par un cadre g^1g^2. Les rouleaux $a^1...a^6$ sont fixés au support; $b^1...b^6$, qui permettent d'obtenir la tension sont reliés aux bras h des leviers h^1. A l'extrémité des bras h^1 se trouvent des cylindres K qui s'engagent dans une came K^1 fixée sur g^1. Les cames sont formées de manière que trois des rouleaux tendeurs ($b^1b^3b^6$ dans la fig. 1) soient le plus éloigné possible des cylindres fixes correspondants. La came présente un creux, de manière qu'en arrivant en b^1 l'écheveau devient

Digitized by Google

libre et peut s'enlever. On varie la forme des cames suivant la destination de la machine.

Les rouleaux $c^1 \ldots c^6$, disposés d'une manière identique à $b^1 \ldots b^6$, servent à égaliser la tension. La machine est pourvue de cylindres $m^1 m^2$ munies de pointes pour enlever le liquide mercerisant et faire pénétrer

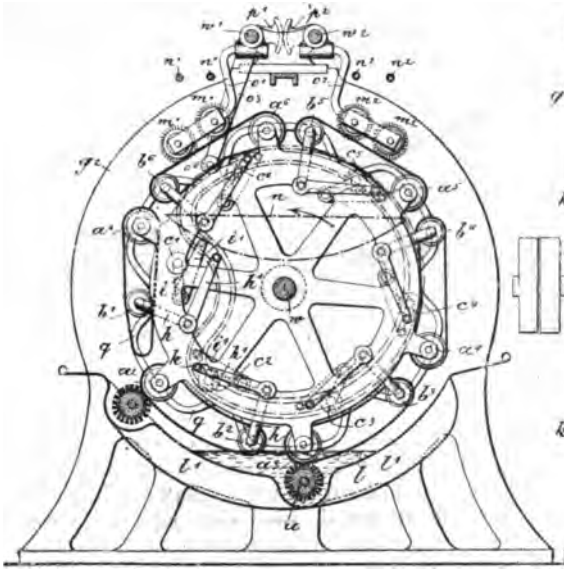


Fig. 1.

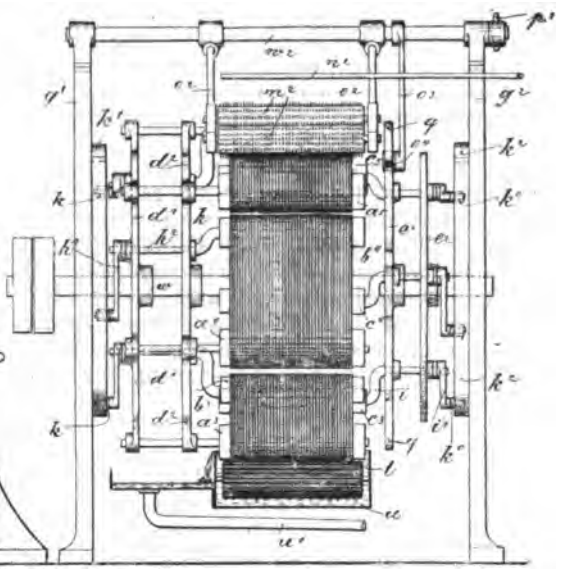


Fig. 2.

l'eau de lavage. Celle-ci arrive par $n^1 n^2$ et s'écoule dans un reservoir r (n?) figuré en pointillé dans le dessin.

Le liquide avec lequel on veut traiter le coton se place dans une cuve l (en cuivre, fonte, etc.) à double fond pour permettre de refroidir. Cette cuve renferme un rouleau à brosse u.

Perfectionn. aux appareils et à la méthode de mercerisage des écheveaux [*H. David*]

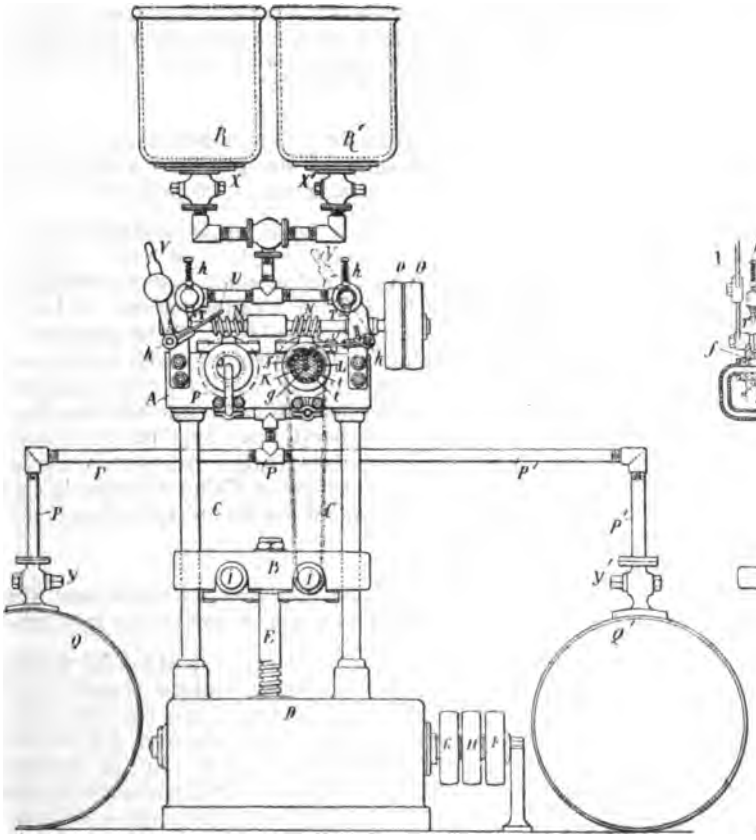


Fig. 3.

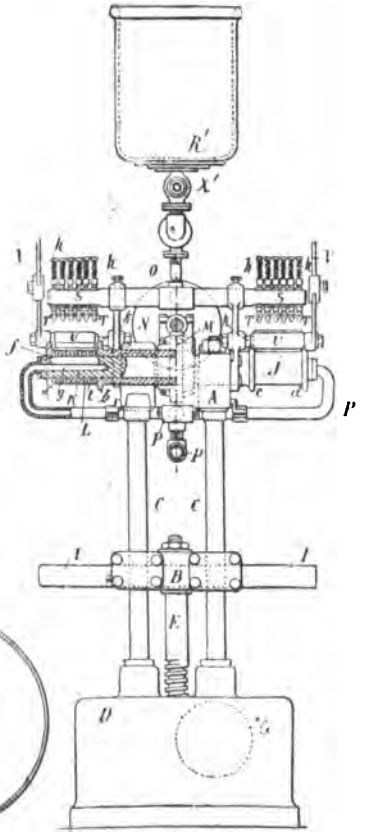


Fig. 4.

(B. F. 276941 du 13 avril-25 juill. 98 et E. P. 10246, 5 mai 98-2 juill. 98).

On fait traverser les filés tendus sur des rouleaux par le liquide mercerisant par aspiration.

Digitized by Google

La machine où l'on utilise ce principe (Voy. aussi B. F. 271509, *R. G. M. C.* II, 205) est représentée en élévation de face et en élévation de côté par les figures 3 et 4. Elle comprend deux cadres A, B, superposés. Le cadre inférieur B peut voyager verticalement pour produire la tension nécessaire; il est guidé par les tiges CC fixées sur une base D; sur cette base repose aussi la vis E qui fait mouvoir le cadre B. Les rouleaux inférieurs II, en métal plein, tournent librement; les supérieurs JJ sont creux et munis de rebords *c,d*; ils communiquent avec un arbre creux relié avec les tubulures PP. Ces rouleaux JJ sont mis en rotation par un système de vis et de roues dentées MN; ils sont percés d'orifices disposés en quinconce et les canaux *gg* communiquent à volonté par l'intermédiaire de PP avec réservoir Q ou par P'P' avec Q'. Les liquides pour merceriser, laver ou neutraliser sont dans les récipients RR', qui peuvent communiquer avec les tuyaux S et les jets T.

On dispose les écheveaux sur les cylindres, tend et met les rouleaux supérieurs en rotation; en réglant les robinets XXYY, on effectue le mercerisage, puis le lavage des filés, on recueille séparément les liquides qui ont traversé le coton dans les réservoirs QQ' où l'on a maintenu un vide partiel pendant l'opération.

Procédé pour merceriser les filés et tissus de coton [*Van Westrum*] (B. F. 278600, 4 juin-26 sept. 98 et E. P. 12669, 6 juin 98-17 sept. 98).

Ce procédé effectuerait le mercerisage du coton de manière que cette fibre, tout en prenant le lustre soyeux, ne perde pas de sa résistance naturelle; résultat que l'on ne peut atteindre par les procédés en vogue (?!).

Le coton mouillé est légèrement tendu sur un cadre et soumis à l'action d'une lessive alcaline (au moins 32° B., pendant 6 à 10'), puis on neutralise l'alcool au moyen d'ac. gazeux en plaçant le cadre dans une chambre traversée par un courant de CO^2; après 10-15', on chauffe la chambre pour sécher. On lave ensuite, sèche à nouveau et calandre.

Voy. *David* (B. F. 270432, *R. G. M. C.*, p. 405).

BREVETS ALLEMANDS

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION APPRÊTS, ETC.

Fabrication d'un produit imitant le linoléum, à l'aide du cuir grillé [*Rheingauer Dünger et Farbwerke*] (D. P. 97932, 9 août 97-26 mai 98).

La base du linoléum est le liège pulvérisé, additionné d'huile de lin oxydée et d'une colle appropriée; on a souvent essayé de remplacer le liège par des produits moins combustibles comme le cuir pulvérisé (D. P. 60015); il a fallu y renoncer parce qu'il était impossible d'obtenir un produit homogène, le cuir brut employé étant très difficile à désagréger. Les inventeurs ont remplacé cette poudre de cuir par le cuir grillé et pulvérisé : un mélange de cuir grillé, d'huile de lin oxydée et de substances collantes ou résineuses est travaillé jusqu'à ce qu'il forme une pâte homogène; on en imprègne un tissu grossier de façon que les fils-support ne soient plus visibles, puis on soumet à une forte pression.

Fabrication d'une étoffe spéciale pour sacs, composée d'un tissu de lin, de jute, etc. et de papier [*Holtschmidt*] (D. P. 98711, 29 nov. 97-12 oct. 98).

Le procédé consiste à enduire le tissu, à l'état tendu et des deux côtés, d'une pâte de papier qui l'imprègne complètement après un passage entre deux rouleaux. La tension a pour but de rendre le produit

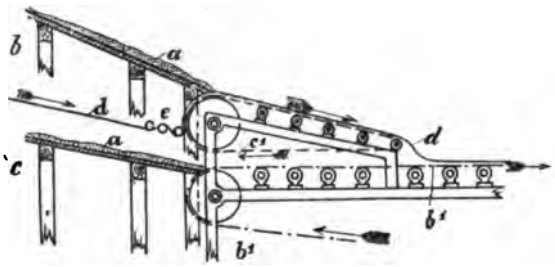


Fig. 5.

final plus résistant, elle est exercée par les rouleaux (*e*) (fig. 5); la pâte est déversée ensuite sur l'un des côtés du tissu (*d*) par le plan incliné (*b*) animé d'un mouvement de va-et-vient latéral, le tissu étant entraîné par la toile de transport (c_1). En même temps la toile (b_1) amène la pâte déversée par le plan (*c*) pour l'appliquer sur l'autre côté du tissu, qui est soumis finalement à une forte pression.

Un tissu mixte composé de coton et de papier se trouve dans le commerce sous le nom de « xyloline »; elle est bien meilleur marché que le coton pur, mais sa solidité se ressent beaucoup de cette substitution du fil de papier au fil de coton. La xyloline est employée surtout pour les genres décoratifs à courte haleine. Ceci en passant, car le brevet ci-dessus a pour but de rendre les toiles grossières imperméables pour les poudres impalpables, comme les superphosphates, le plâtre, etc.

Fabrication de papiers peints, etc., solides au lavage, et de peintures inaltérables [*W. Jacoby*] (D. P. 99222, 20 juill. 97-13 sept. 98).

Le procédé est fondé sur les deux réactions suivantes : les matières amylacées d'origine quelconque dissoutes dans les alcalis dilués sont précipitées par les sels des métaux alcalino-terreux et les aluns dissous donnent avec les alcalis un précipité insoluble d'alumine hydratée qui durcit à l'air en perdant son eau d'hydratation. Le papier ou la surface à peindre sont humectés avec une solution d'azotate de chaux ou de baryte, puis applique un mélange de couleur, de matières amylacées dissoutes en présence de la soude caustique et d'alun dissous; la couleur est fixée solidement par les précipités insolubles qui se forment.

Production de dessins colorés sur tissus [*B. Thies*] (D. P. 98235, 23 avril 97-14 juin 98).

Si l'on fait passer un tissu, portant des dessins en relief, au-dessous d'un rouleau imprégné d'une couleur, d'un mordant ou d'une réserve, on arrive à n'imprimer que les reliefs du tissu si l'on n'exerce qu'une faible pression sur le rouleau imprimeur, dont la rotation doit être indépendante du mouvement du tissu. L'action du colorant ou du mordant ne portant que sur certaines parties du tissu, distribuées régulièrement sur sa surface, la marchandise fera tout à fait l'effet d'une tapisserie et, de plus, cette innovation n'exige d'autres machines que

Digitized by Google

celles qui sont employées journellement dans l'impression.

On se servira de préférence d'un rouleau imprimeur gravé, qui, par l'action d'une racle, dépose sur la surface du tissu une certaine quantité de couleur, en rapport avec la vitesse de rotation ; on pourra se servir aussi d'un rouleau recouvert de toile, à condition que le contact du rouleau avec les reliefs soit toujours régulier. En modifiant, soit la concentration de la couleur d'impression, soit la vitesse de rotation du rouleau imprimeur par rapport au déplacement du tissu, il est possible de varier l'effet d'impression pour le même genre, cet effet dépendant naturellement aussi de la nature du tissu. Une autre modification consiste à faire mouvoir la pièce et le rouleau dans des directions opposées. Quant aux dispositions d'ordre purement mécanique employées pour obtenir un contact net et partiel des tissus à reliefs avec la couleur d'impression, elles sont les mêmes que celles qui sont mises à profit dans les nombreuses variations de machines à imprimer à rotation, ou dans les machines à apprêter qui n'imprègnent le tissu que d'un seul côté.

Les dessins en relief peuvent être obtenus non seulement par tissage, mais aussi par gaufrage ou par mercerisage, ou enfin le tissu à imprimer uni est superposé à un doublier présentant des reliefs.

En employant successivement plusieurs rouleaux imprimeurs, on arrive aux effets les plus variés.

Ce procédé a déjà trouvé des applications multiples dans l'impression (*R. G. M. C.*, II, p. 385).

Machine à moirer [*O. Pastor et Cie*] (D. P. 98890, 29 février 96-19 août 98).

On n'a pas réussi jusqu'ici à produire des dessins moirés sur tissus d'une manière satisfaisante, parce que l'écrasement de la trame, obtenu à l'aide de lamelles fixes, agissant sur la pièce qui se déplace sur un rouleau gravé en relief, n'était pas assez pro-

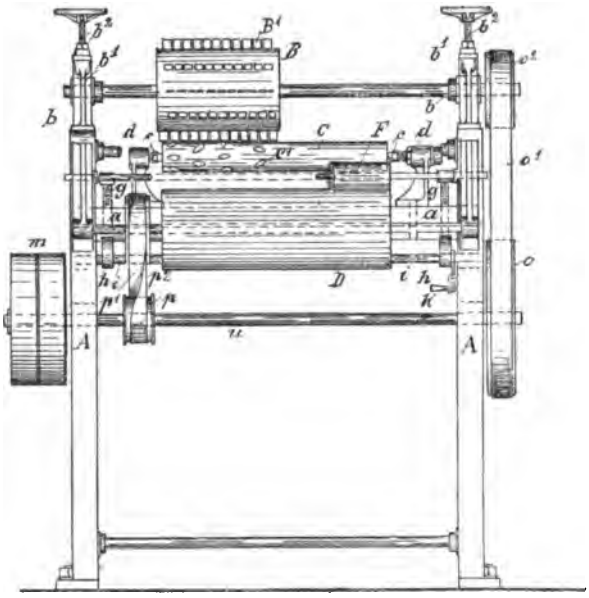


Fig. 6.

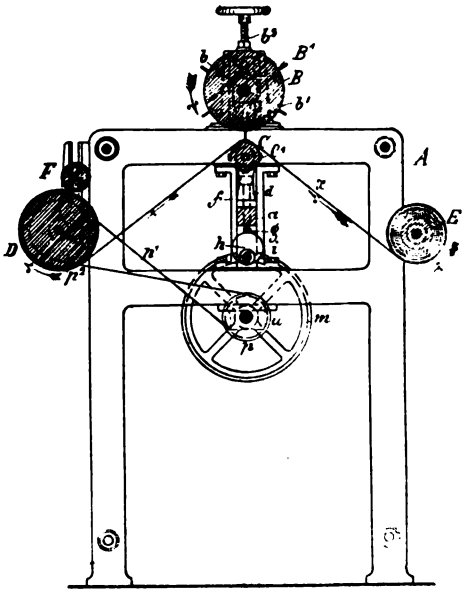


Fig. 7.

noncé et, de plus, l'étirement produit était très irrégulier. Les inventeurs proposent de remplacer les lamelles fixes par des lamelles mobiles (fig. 6 et 7).

Le bâti A supporte le rouleau B, mobile et garni de lamelles flexibles B^1, le rouleau C présente des dessins en relief C_1 ; la pièce enroulée sur E est mise en mouvement et guidée par D, puis reçue en F. Le tissu en passant sur C fait tourner ce rouleau et la tension exercée par D en fait ressortir les reliefs qui sont frappés par les lamelles flexibles, dont la rotation a lieu en sens inverse et les dessins se trouvent ainsi calqués sur le tissu *x*. Il est nécessaire que la trame soit frappée en intervalles très courts, c'est pourquoi le rouleau B se meut plus rapidement que le tissu ; il porte plusieurs lamelles B_1, fendues dans le sens de la longueur (fig. 7).

Afin de régler la position de B par rapport à C, les coussinets supportant B sont mobiles verticalement par l'intermédiaire de la vis C_2, de même que C est dirigé par la vis (*g*). Finalement, le tissu passe par une calandre à moire ordinaire qui donne du brillant au fond.

Procédé de teinture et de mercerisage simultanés [*Bayer*] (D. P. 99337, 20 déc. 96-13 nov. 98).

Voy. B. F. 263739, *R. G. M. C.*, I, p. 196.

Production des colorants quinone-oximes sur la fibre [*Kalle*] (D. P. 99486, 4 juill. 97-14 sept. 98).

Voy. *Bull. Mulhouse*, 1894, p. 116 et *Proc.-verb.* 1898 (*R. G. M. C.*, **3**, p. 26) et B. F. 275705, *R. G. M. C.*, **2**, 599.

La maison Kalle et Cie a lancé dans le commerce les produits suivants, destinés à la production des quinone-oximes sur la fibre : *sel pour jaune W*, *sel pour vert BW*, *sel pour vert GW*, *sel pour brun W*, *sel pour noir BW*, *sel pour noir GW* ; nous y reviendrons dans la revue des colorants nouveaux.

Cuve de teinture renfermant un compartiment spécial pour la dissolution des colorants [*F.-W. Bündgens*] (D. P. 97256, 7 oct. 97-23 mai 98).

Digitized by Google

Les cloisons perforées dont on se sert d'habitude pour former un compartiment spécial dans la cuve, destiné à la dissolution des colorants, ont l'inconvénient de permettre au colorant non dissous de

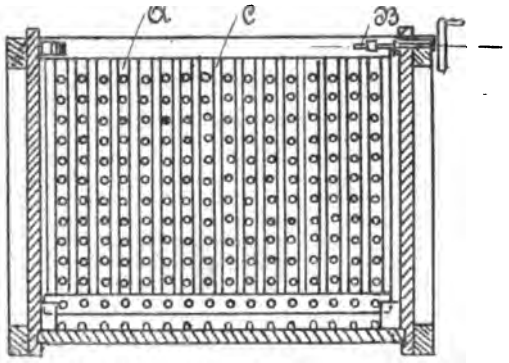


Fig. 8.

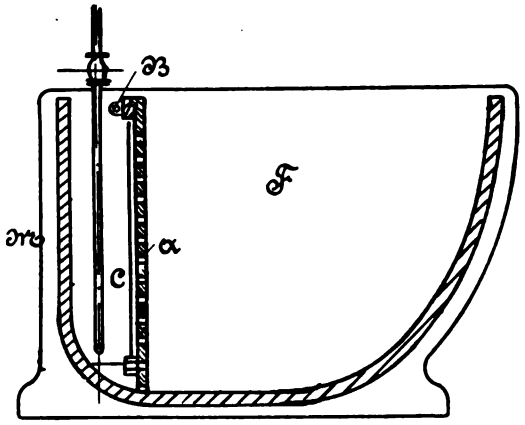


Fig. 9.

passer dans la cuve proprement dite et d'y provoquer des taches sur la marchandise. L'inventeur propose d'intercepter la communication entre le compartiment M et la cuve F durant la dissolution, à l'aide d'un lattage qui peut être déplacé à l'aide de la vis à manivelle B, de façon que chaque latte soit superposée à un moment donné à une rangée verticale de perforations (fig. 8 et 9).

Procédé de teinture de la mi-laine, à l'aide des colorants azoïques basiques [*Meister*] (D. P. 99755, 8 nov. 96-7 nov. 98 (Voy. aussi B. F. 264571, *R. G. M. C.*, **1**, 262).

Le brevet principal avait pour objet la teinture de la mi-laine en un seul bain acide, à l'aide de colorants polyazoïques renfermant une base amido-ammonium aromatique.

Le brevet additionnel applique ce même procédé aux disazoïques basiques que l'on obtient par l'action des aminoazoïques diazotés sur l'oxynaphtalène-trialkylammonium **2. 7.**

Exemple. Rouge sur 3 pièces d'Orléans à 100 m = 20 k.

Le bain de teinture renferme :

Rouge pour mi-laine M T.....	300 gr.

(Colorant disazoïque *m.*-toluidine-triméthyl-*m.*-aminophénylammonium-β-naphtol.)

Colorant disazoïque *m.*-toluidine-triméthyl-*m*-aminophénylammonium.

Oxynaphtalène-triméthylammonium **2-7**.....	300 gr.
Sulfate de soude.....	2000 gr.
Acide sulfurique 66° B.....	400 gr.

On entre la marchandise à 50° C., on fait bouillir 1 heure. Laver, essorer, coller, sécher, presser. La chaîne-coton présente une nuance plus nourrie que la trame-laine.

Production de couleurs d'impression caractérisées par l'emploi des phénols ou des amines aromatiques comme dissolvants [*Ch. Gassmann et Monnet*] (D. P. 99756, 23 avril 97-22 oct. 98). Voy. l'article de M. Bernard, *R. G. M. C.*, **2**, p. 471, et E. P. 9392[97], *R. G. M. C.*, **2**, p. 250 et 471.

Production de nuances orangées sur la fibre imprégnée de β-naphtol, à l'aide du dérivé diazoïque de la *m.*-nitro-*p.*-phénétidine [*Meister*] (D. P. 99338, 20 juill. 97-12 oct. 98).

Les nuances orangées obtenues à l'aide de la *m.*-nitraniline ou des nitrotoluidines sur tissu naphtolé ont l'inconvénient de décharger au frottement et de salir les blancs par sublimation, ce qui n'a pas lieu pour le composé en question.

Ex. La marchandise est imprégnée de β-naphtolate de soude de la manière usuelle, puis on imprime :

β-naphtol.....	150 gr.
Soude caustique 22°B.....	200 c. c.
Gomme adragante.....	500 (60 : 1000)

Porter à 10 litres.

Couleur d'impression :

Gomme adragante (60 : 1000).	5000 gr.
Solution du diazoïque.....	5000 c. c.
Acétate de soude cristallisé..	400 gr.

Solution du diazoïque :

Sulfate de *m.*-nitro-*p.*-phénétidine.....	230 gr.
Acide sulfurique 66° B.....	100 —
Eau.....	2000 —

dissoudre à chaud, refroidir à 20° C., en agitant et ajouter lentement

Nitrate de soude.....	75 gr.

Dissous dans

Eau.....	200 —

Porter à 5 litres.

Pour préparer la *m.*-nitro-*p.*-phénétidine, on dissout l'acétyl-*p.*-phénétidine dans l'acide sulfurique, et on ajoute un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique ; on saponifie le dérivé nitré ainsi obtenu.

Production de colorants azoïques noirs sur la fibre, par copulation du $\beta_1\beta_2$-aminonaphtol ou du $\beta_1\beta_2$-dioxynaphtalène et de leurs sulfoconjugués, avec les dérivés tétrazoïques des paradiamines [*Bayer*] (D. P. 99468, 9 sept. 97-13 sept. 98. Voy. E. P. 28090[97], *R. G. M. C.*).

Procédé de mordançage des fibres animales à l'aide des saumures-déchets sulfitiques, résultant de la préparation de la cellulose ou à l'aide du composé organique soufré qui y est contenu [*H. Seidel, Vienne*] (D. P.

Digitized by Google

99682, 9 juill. 97-13 oct. 98). Voy. l'article sur la « Lignorosine », *R. G. M. C.*, **2**, p. 369.

Procédé de préparation sur la fibre de colorants genre « Mikado » allant du jaune au brun [*A. Liebmann*] (D. P. 98910, 16 juill. 97-20 juin 98).

Exemple I. — On mélange :

Épaississant de british-gum (100 : 80)	50 gr.

avec

Paranitrotoluolsulfonate de soude.	5 —

dissous à chaud dans

Eau	10 —

on porte à l'ébullition; après refroidissement, on ajoute :

Soude caustique (d = 1,357)	35 —

On imprime et l'on sèche à 60°; vaporiser au Mather-Platt durant 1-3 minutes, passage en acide dilué, laver, savonner.

Le procédé de l'exemple I s'applique à la production de nuances jaunes, orangées ou brunes, isolément ou en combinaison avec d'autres couleurs-vapeur. Se prête aussi aux réserves jaunes, etc., pour noir d'aniline.

Exemple II. — On mélange

British-gum	50 gr.
Eau	40 —
Gomme adragante	10 —

et

Paranitrotoluosulfonate de soude.	5 —
Eau chaude	20 —

On porte à l'ébullition; après refroidissement, on imprime, on sèche; pour développer la couleur, on passe ensuite en bain de soude caustique bouillante $d = 1,21$, ensuite en acide chlorhydrique dilué, laver, savonner.

Le procédé de l'exemple II se prête particulièrement à la combinaison avec le sel d'indigo Kalle, ce dernier exigeant aussi un passage en soude caustique. Par un mélange convenable, dans la couleur d'impression, du sel d'indigo avec le sulfonate en question, on obtient une série de nuances comprises entre le bleu vert et le vert-olive.

La température et la concentration de la soude caustique jouent un rôle important dans ce dernier procédé : si l'alcali est trop dilué (1,074), l'épaississant est enlevé avant la formation du colorant; si l'alcali n'est pas assez chaud, il déforme le tissu par mercerisation.

Les dessins jaunes ou bruns obtenus d'après le procédé Liebmann — la nuance dépend de la quantité de sulfonate employée, de la quantité de soude caustique et de la durée du vaporisage — virent au jaune verdâtre avec les acides ; ils deviennent bien plus solides si l'on ajoute du chlorate de potasse à la couleur d'impression.

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Production d'oxyphénylguanidines et dérivés** [*Chemische Fabrik von Heyden*] (E. P. 24287, 20 oct. 97-17 sept. 98).

Ces composés

$$C = \begin{cases} NHR \\ N.C^6H^4OR^1 \\ NHR^2 \end{cases}$$

où R et R^2 représente H ou un résidu monovalent aliphatique ou cyclique, et R^1 indique H ou un radical alcoyl ou alcoylénique (*alkyl or alkylene*), s'obtiennent par les méthodes générales de préparation des guanidines. Ils possèdent des propriétés anesthésiques (locales ?) même à l'état de solutions aqueuses diluées.

Ex. : On désulfure le produit de l'action de CS^2 sur la *p.*-phénétidine par l'oxyde de plomb (ou poudres de Cu; Al; $HgCl^2$; I; N^2O^3) en présence de *p.*-phénétidine (ou *p.*-anisidine) au sein d'alcool chaud.

On sépare PbS, évapore l'alcool et fait cristalliser dans HCl.

On peut aussi partir de la diphénétolurée que l'on traite par un chlorure de phosphore en présence de *p.*-phénétidine.

La réaction a toujours lieu en deux phases :

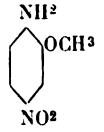
$$\text{I.}\quad CS(NH.C^6H^4OC^2H^5)^2 + PbO = C \begin{cases} N.C^6H^4OC^2H^5 \\ N.C^6H^4OC^2H^5 \end{cases} + PbS.H^2O$$

On peut isoler cette carbodiimine si l'on opère en l'absence d'eau et d'alcool, par ex. dans une solution bouillante de benzène que l'on sature ensuite de HCl sec.

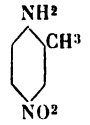
$$\text{II.}\quad C = [N.C^6H^4.OC^2H^5]^2 + NH^2.C^6H^4.OCH^5 = C \begin{cases} (NHC^6H^4OC^2H^5)^2 \\ N.C^6H^4OC^2H^5 \end{cases}$$

Préparation de *p.* et de *m.*-nitroanisidine et matières colorantes dérivées [*Thann et Mulhouse*] (E. P. 25756, 5 nov. 97-1er oct. 98). Voy. B. F. 271908, *R. G. M. C.*, II, 198.

Le diazo du composé



donne sur la fibre, avec le β-naphtol, un rouge plus bleu que la diazoporanitraniline. Au contraire :

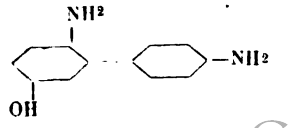


donne un rouge plus orangé.

Préparation d'oxypurines (xanthines et hypoxanthines) au moyen de trichloropurine [*Bœhringer Söhne*] (E. P. 23227, 9 oct. 97-8 oct. 98).

Production de diaminooxydiphényl et bases analogues [*Cassella*] (E. P. 25136, 29 oct. 97-15 oct. 98).

Tandis que la réduction, en sol. ac., de l'oxyazobenzène donne de l'aniline et du *p.*-aminophénol et que ses éthers alcoylés se transforment en semidines (*Ber.* **25**, 992 et **26**, 681, 688, 689), les auteurs ont trouvé que les *éthers acylés* de l'oxyazobenzène donnent une base dont la constitution est la suivante :



Digitized by Google

Ex. : 10 gr. d'acétyloxyazobenzène (*Ber.* **14**, 2617) en poudre fine sont introduits dans la solution de 40 gr. de chlorure d'étain dans 100 cc. de HCl (38 °/₀), à une température inférieure à 40° C. On abandonne un jour et sépare le sel double d'étain et dioxydiaminodiphényle mêlé à un peu de sel de benzidine. On presse, dissout dans environ 20 part. d'eau et précipite l'étain par H^2S, puis la benzidine sous forme de sulfate. Dans la solution séparée de ce dernier, on précipite l'oxydiaminodiphényle par addition de soude, puis de carbonate de sodium. On peut le purifier par cristallisation dans l'eau ou le benzène. Il fond à 148° C. et se dissout dans l'alcool, acide acétique glacial, l'eau chaude, et moins facilement dans le benzène. Il se combine à deux mol. d'aldéhydes et fournit un dérivé diacétylé (p. f. 269°).

L'oxydiaminodiphényle servirait à la préparation de mat. col. et comme développateur photographique.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Préparation de mat. col. disazoïques pour mordants** [*Actien-Gesellschaft*] (E. P. 26419, 12 nov. 97-3 sept. 98).

D'après un brevet abandonné (D. P. 78409), l'on prépare des colorants *monoazoïques* par copulation du diazoïque de l'*o.*-aminophénol avec l'aminonaphtol sulfoné **1 : 8 : 4**.

Les colorants *disazoïques* nouveaux formés par ces deux composés teignent la laine, sur b. ac., en nuances foncées par traitement subséquent avec des sels de chrome.

Les auteurs ont de plus trouvé ce fait intéressant que si, dans la préparation de ces disazoïques on fait usage des dérivés chlorés ou nitrés de l'*o.*-aminophénol, l'on obtient des matières colorantes d'un pouvoir tinctorial beaucoup plus élevé qu'avec l'*o.*-aminophénol et son dérivé *p.*-sulfoné.

Ex. : On diazote 21 k., 5 de dichlor-*o.*-aminophénol **4 : 6** dissous dans 400 lit. d'eau et 22 k. d'ac. chlorhydrique avec 7 k. de nitrite.

On fait réagir ce diazoïque (en partie précipité sous forme de cristaux brunâtres) en sol. alcaline (Na^2CO^3) sur le colorant monoazoïque formé par la combinaison de 14 k., 5 d'α-naphtylamine diazotée sur 26 k., 1 diaminonaphtol sulfonate de sodium **1 : 8 : 4**.

On chauffe finalement à 60° C. et précipite avec du sel.

La couleur, poudre brun noir à reflets lustrés, est soluble dans l'eau en violet bleu que la soude fait virer au bleu ; elle teint la laine, sur b. ac., en noir violet qui, par les mordants de chrome, donne des nuances noires solides aux acides, aux alcalis et au foulon.

Si, dans l'ex. précédent, on remplace le dérivé dichloré par le paranitroorthoaminophénol, on obtient un colorant teignant la laine en noir bleuâtre qui donne après chromage un noir vert. On peut substituer, à l'α-naphtylamine, d'autres composés aminés comme la *p.*-nitraniline et les dérivés précédemment indiqués de l'*o.*-aminophénol.

SAFRANINES. — **Préparation de mat. col. dérivées des safranines** [*Actien-Gesellschaft*] (E. P. 24410, 21 oct. 97-10 sept. 98). Voy. B. F. 271572. *R. G. M. C.*, II, 200.

THIAZINES. — **Préparation de violets de Lauth substitués asymétriques** [*Act. Gesel.*] (E. P. 27051, 18 nov. 97-1er oct. 98). Voy. *R. G. M. C.*, II, 334, B. F. 272308.

OXAZINES. — **Production de colorants basiques bleus** [*Leonhardt*] (E. P. 28604, 3 déc. 97-8 oct. 98).

Au lieu de faire agir la nitrosodiméthylaniline sur le diméthyl-*m.*-aminocrésol, comme dans les E. P. 13565 et 18625 de 1890, on substitue, à ce dernier, son produit de réaction sur la formaldéhyde : le tétraméthyldiaminodioxyditolylméthane ; ce qui d'ailleurs produit des couleurs de propriétés identiques.

Pour préparer ce dernier, on ajoute 7 k. 6 d'aldéhyde formique à 40 °/₀ à la solution de 30 k. de diméthyl-*m.*-aminocrésol dans 300 lit. d'eau et 24 k. d'une lessive de soude à 40° B. et l'on chauffe jusqu'à disparition de l'odeur de l'aldéhyde.

Le produit de la réaction se précipite lorsqu'on acidifie à froid avec de l'ac. acétique.

Pour obtenir la mat. col., on condense 10 k. du produit obtenu avec 12 k. de HCl de nitrosodiméthylaniline dans 50 lit. d'alcool chauffés au réfrigérant ascendant. Quand tout le dérivé nitrosé a disparu, on dilue avec 500 lit. d'eau chaude, filtre après addition d'acétate de sodium et sépare la couleur au moyen de $NaCl + ZnCl^2$.

ANTHRACÈNE. — **Préparation de nouvelles tétraoxydisulfoanthraquinones dérivées des ac. anthraflavique et isoanthraflavique et teignant sur mordants** [*Meister*] (E. P. 6533, 17 mars-10 sept. 98). Voy. B. F. 275993, *R. G. M. C.*, II, 398.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Perfectionn. à la fabrication de mat. col. de la série des phtaléines** [*Soc. p. Ind. Chimiq., Bâle*] (E. P. 18477, 29 août-15 oct 98).

Les éthers des dialcoylrhodols (condensation d'ac. dialcoylaminooxybenzoylbenzoïques avec la résorcine) sont sensibles à l'action des alcalis, et les laques de zinc qu'ils fournissent virent de rouge jaunâtre à violet bleu par vaporisage.

Ce brevet a pour objet de transformer ces éthers des rhodols dialcoylés en mat. col. rouge jaunâtre, dont les laques de zinc ne changent pas pendant le vaporisage, en les combinant avec 1, 2 ou 3 mol. d'aldéhyde formique.

Ex. : On ajoute un mélange de 16 k. de formaldéhyde (40 °/₀) et de 100 k. d'ac. sulfurique (66° B.) à la sol. de 42 k. d'éther éthylique de rhodoldiméthylé dans 200 k. d'ac. sulfurique (66° B.), la température s'élève aussitôt ; on abandonne quelques jours et verse sur de la glace. On filtre la solution et précipite le sulfate du produit condensé par addition de sel sous la forme de pâte résineuse. Pour convertir en chlorure, on dissout dans 60 k. d'alcool et 70 k d'eau, puis ajoute la sol. chaude de 70 k. HCl (20° B.). Après quelque temps, on sale et sépare la pâte épaisse du chlorure en décantant la liqueur mère. Le produit séché est une poudre vert brillant, incristallisable, soluble dans l'eau chaude et l'alcool. Il donne sur coton au tannin et par impression, avec l'oxyde de zinc, un rouge jaunâtre.

Préparation d'aldéhydes aromatiques et de mat. col. dérivées [*Levinstein*] (E. P. 21968, 25 sept. 97-24 sept. 98). Voy. B. F. 276007, *R. G. M. C.*, II, 398.

Préparation d'ac. aldéhydonaphtolsulfoni-

Digitized by Google

ques et carboxyliques et nouvelles mat. col. bleues et vertes dérivées [*Geigy*] (E. P. 19498, 24 août 97-30 juil. 98).

DIVERS. — **Production de mat. col. au moyen du *p.*-dinitrodibenzyldisulfo** [*Geigy*] (E. P. 18990, 17 août 97-17 août 98). Voy. *R. G. M. C.*, II, 127, B. F. 269466.

Préparation de matières colorantes noires pour coton [*Cassella*] (E. P. 25234, 30 oct. 97-8 oct. 98). Voy. B. F. 271909, *R. G. M. C.*, II, 200.

(C'est d'après ce brevet que se fabrique le *noir immédiat*, *R. G. M. C.*, **3**, p. 17).

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Procédé de production de noirs sur la fibre de coton [*Bayer*] (E. P. 28090, 29 nov. 97-8 oct. 98).

Tandis que la combinaison du tétrazoïque de la benzidine (et analogues) avec le dioxy ou l'amino-oxynaphtalène **2. 3** (ou ses dérivés sulfoniques) se fait, en solution, avec 1 mol. de tétrazodiphényl et 2 mol. du dérivé naphtalénique, et donne des nuances violettes, quand on opère sur la fibre, la combinaison a lieu mol. à mol. et l'on obtient des nuances noires solides aux alcalis, aux acides, au lavage et à la lumière.

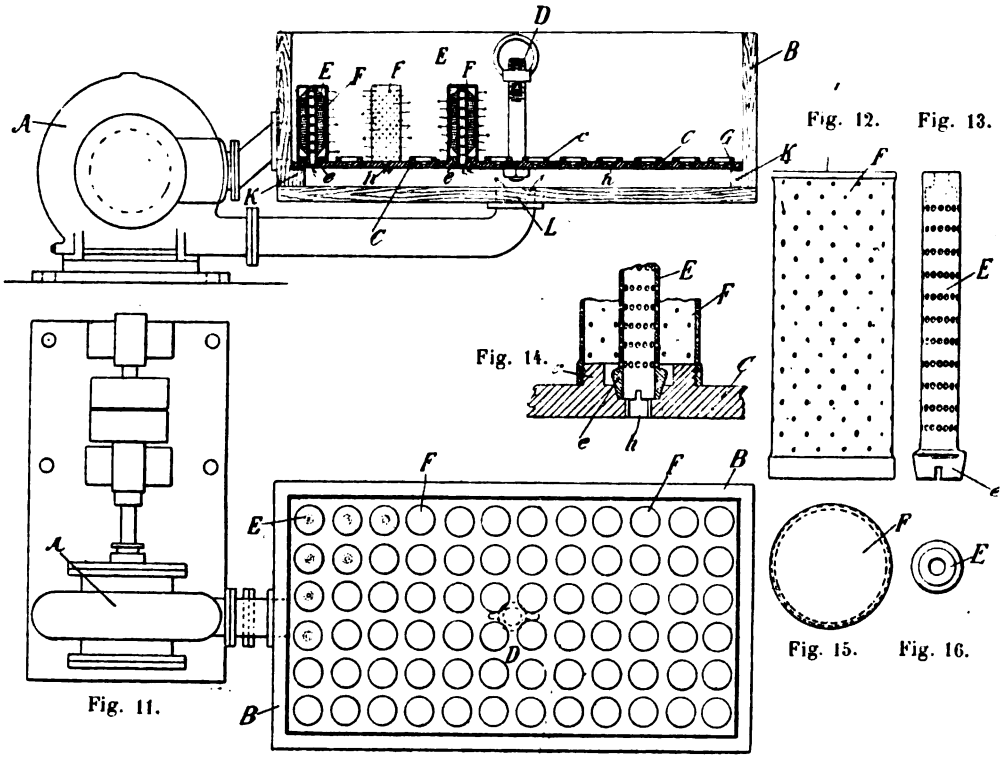
On prépare, par exemple, le tissu avec une solution formée par 10 k. de dioxynaphtalènesulfonate de sodium **2 : 3 : 6**, 10 k. de soude caustique (36° B.), 300 lit. d'eau, 50 k. d'huile pour rouge et 600 lit. d'eau. Pour l'impression, on mélange 370 lit. d'une sol. de benzidine tétrazotée contenant 4,8 °/₀ de benzidine à 548 k. d'épaississant contenant 10 °/₀ de gomme adragante, puis on ajoute 82 k. d'acétate de sodium, et imprime ce mélange sur le tissu.

Si l'on ajoute de l'acétate de chrome ou du sulfate de cuivre, les nuances sont respectivement verdâtres ou rougeâtres.

Appareil pour blanchir, teindre, etc., les matières fibreuses sur bobines [*R. Brandts*] (E. P. 10205, 4 mars 98-25 juin 98).

Les figures 10 et 11 représentent une section longitudinale et un plan de l'appareil. Les bobines E sur lesquelles on entoure le boudin sont percées d'orifices (fig. 13) et sont fixées dans les ouvertures coni-

Fig. 10.



ques de la plaque C disposée dans la cuve B. Chaque bobine E est placée dans un cylindre perforé F (fig. 12) (en cuivre, etc.) vissé sur les filets *c* du plateau C. Ce plateau peut s'introduire dans la cuve au moyen d'une chaîne fixée à l'anneau D; elle repose sur K. Le liquide qui doit agir sur la fibre s'introduit entre C et le fond de la cuve par L. Les ouvertures du cylindre F sont plus petites que celles de E, de façon que le liquide remplisse l'espace entre les deux cylindres où se trouve la fibre sous une faible pression.

Perfectionn. à la méthode et aux moyens employés pour blanchir les tissus textiles [*W. et H. Hadfield et Summer*] (E. P. 19260, 20 août 97-2 juill. 98).

Ce procédé a pour objet d'effectuer le blanchiment de pièces sans recourir aux kiers couramment employés.

A la vérité, les auteurs proposent de les remplacer par un nouvel appareil représenté par les figures 17 à 21, en plan et en élévation. On y passe la mar-

Digitized by Google

chandise dans A (fig. 17) rempli d'eau chauffée par la vapeur d'eau qui traverse les tubes a'; à la sortie, on exprime entre les rouleaux a, a et envoie dans un des deux compartiments B, où on laisse 3 h. environ. De B, on envoie la marchandise dans la citerne C (fig. 18) remplie d'eau froide ou chaude et divisée en deux parties, c, d, par une cloison e; l'eau de lavage arrive dans d par e', puis passe dans c. Des batteurs e^2 sont disposés dans la cuve et les tissus sont exprimés, après lavage, au moyen des rouleaux f, f. De C, la substance à blanchir est amenée dans une série de bassins D, E, F, G, H, I, contenant

Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20.

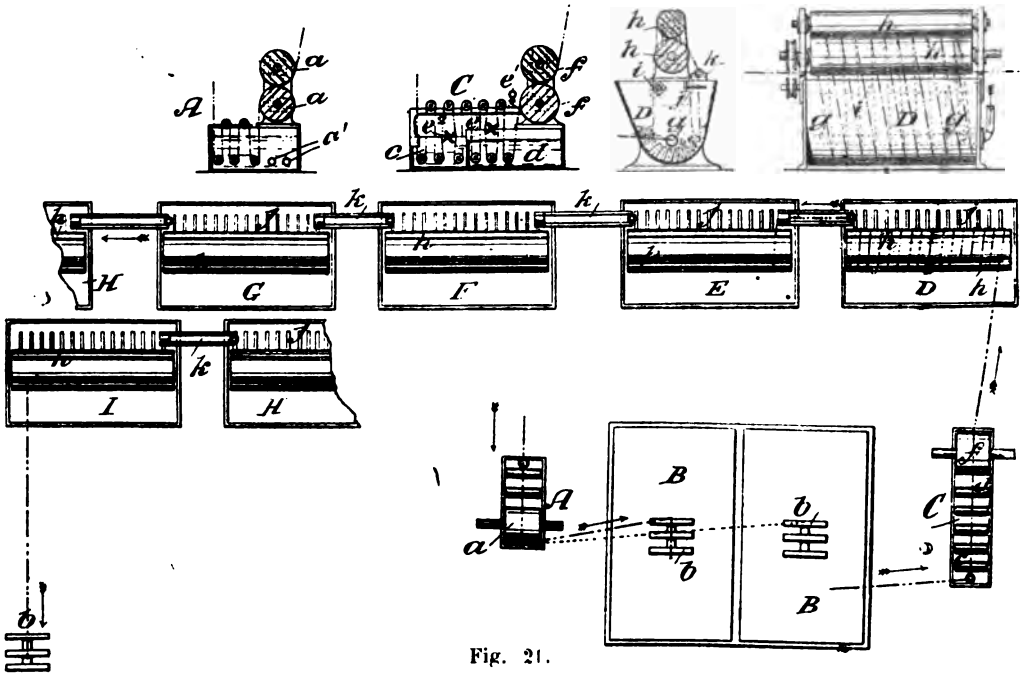


Fig. 21.

des solutions bouillantes de soude caustique faible, que l'on peut additionner de 3 °/₀ de *pétrole*. La soude est chauffée par des tuyaux à vapeur g; des cylindres h, h sont disposés au-dessus des cuves. On peut encore ajouter des batteurs i. Le tissu, disposé au fond des cuves (fig. 19 et 20), et de préférence enroulé en forme de corde, passe entre les guides j qui l'obligent à suivre un chemin en hélice; il traverse les conduits K pour aller d'une cuve à l'autre. Chaque cuve peut contenir 800 à 900 mètres. La marchandise est lavée à la sortie de la dernière cuve.

Perfectionn. au traitement de la ramie et autres plantes fibreuses, appareils employés [*Mac Donald et Boyle*] (E. P. 14868, 19 juin 97-18 juin 98).

Après décortication, on dégomme la plante en la soumettant aux traitements successifs suivants :

Fig. 22.

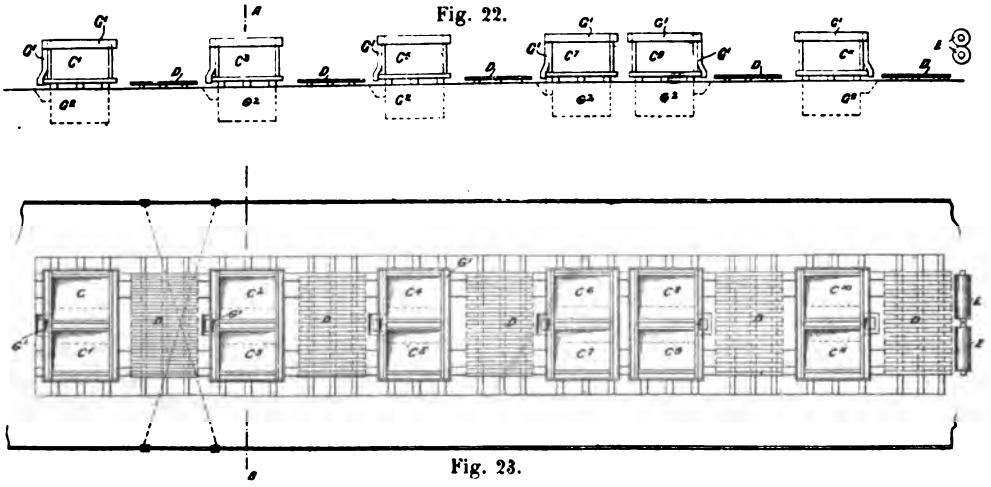


Fig. 23.

solution bouillante de soude et de silicate de soude, même solution plus faible ; sol. de permanganate ; sol. d'hyposulfite ; sol. HCl ; sol. saponifiante : entre chaque opération on fait subir un lavage.

L'appareil employé est représenté en plan et élévation par les fig. 22 et 23. La section figurée en 24 indique la circulation du liquide. La substance décortiquée est disposée dans une cage F suspendue à H

Digitized by Google

que l'on introduit successivement dans les diverses cuves. D'abord dans C ou C' munis de doubles fonds et qui reçoivent la solution envoyée de A par B

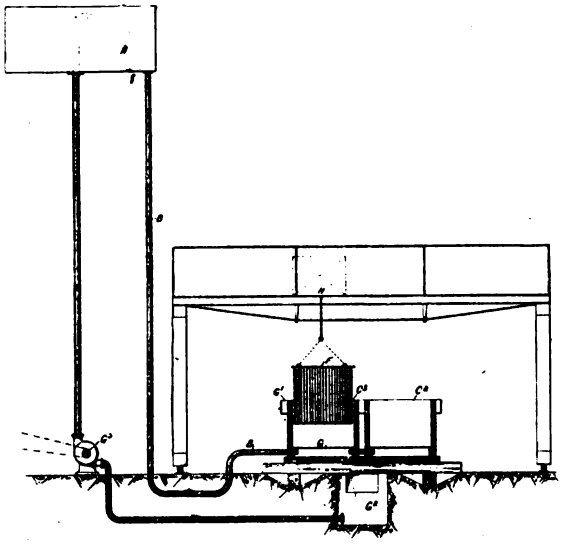


Fig. 24.

(1 % soude plus 1/2 % silicate de soude), où on laisse 10 à 15' comme dans les cuves suivantes. Le lavage s'effectue sur la table D en arrosant avec de l'eau ; C^4C^5 contiennent une sol. légèrement colorée de permanganate ; C^6C^7 1 % HCl et 2 % hyposulfite de soude ; C^8C^9 1 % HCl ; $C^{10}C^{11}$ 1 k. huile d'olive, 10 k. savon pour 22 k. d'eau. Finalement on passe entre les rouleaux exprimeurs EE et sèche.

BREVETS FRANÇAIS

Les brevets composant cette liste seront analysés dans le prochain numéro, mais dès maintenant on peut s'en procurer la copie *in extenso*, aux conditions indiquées aux annonces.

PRODUITS CHIMIQUES. — MATIÈRES PREMIÈRES

MINÉRAUX. — *Procédé et appareil pour la préparation d'un composé à base d'hydrate de chlore, permettant l'emmagasinement, le transport et le débit ultérieur du chlore* [ROSSET, B. F. 280702].

Appareil complet pour sublimer le soufre brut [CHAMBON FILS, B. F. 280762].

Procédé de fabrication du bisulfite de soude en solution et en cristaux [BANE et FAUNE, B. F. 280911].

Procédé de fabrication d'anhydride sulfurique [BADISCHE, B. F. 280647, 648 et 649].

ORGANIQUES. — *Procédé de préparation de l'éther diphényltartrique* [KREIS, B. F. 280638].

Perfectionnements apportés à la fabrication du tétracétate de cellulose [DONNERSMARCK, B. F. 280848].

Procédé pour la production des acides sulfoniques chlorés [RUDOLPH, B. F. 281178].

Procédé de séparation d'aldéhydes de la forme $C^{10}H^{16}O$ *autres que le citral* [S FRITZSCHE, B. F. 279210, add. du 2 sept.].

MATIÈRES COLORANTES

Préparation de colorants disazoïques [BAYER, B. F. 280856].

Procédé pour la production de colorants substantifs orangés pour coton, au moyen de la nitro-m.-phénylène diamine respectivement de la nitro-m.-toluylène diamine [BADISCHE, B. F. 280914].

Perfectionnement à la fabrication des colorants de la série des phtaléines [FABRIQ. BAL. PROD. CHIM., B. F. 280925].

Procédé pour la préparation de colorants de la série de l'anthraquinone [BAYER, B. F. 281125].

Procédé pour l'extraction des principes colorants contenus dans les substances végétales au moyen de solutions de kétones [BOEHRINGER, B. F. 281165].

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Procédés.

Procédé de rouissage manufacturier et de dégommage de toutes fibres textiles végétales [BOURET, LONG et VERBIÈZE, B. F. 280407].

Procédé pour la production de teintes solides sur la fibre de laine, en partant de matières colorantes monoazoïques dérivant de l'ac. picramique [COMP. PAR., B. F. 280329].

Imitation des tissus par impression (SHERWOOD et HOLBROOK, B. F. 280795].

Machines.

Perfectionnement dans les laineuses [Sté OBERLANSITZER-WEBSTAHL-FABRIK, B. F. 280326].

Machine continue à force centrifuge pour dégraisser, laver, essorer, sécher, teindre, blanchir, etc., les tissus et les fibres [SAINT-GERMAIN, B. F. 280454].

Nouveau procédé et appareil pour merceriser le coton à l'état d'écheveaux [KLEINEWEFERS SÖHN, B. F. 265164].

Perfectionnements aux machines à dérailler les tissus [Sté HEITZ et CLERC RENAUD, B. F. 280840].

Procédé et machine pour sécher le fil en écheveaux [MOSIFORTS, B. F. 281016].

Déraillage des tissus par les élargisseurs système Palmers [Sté RICHARD et COIFFARD, B. F. 281271].

BIBLIOGRAPHIE

DIE MERCERISATION DER BAUMVOLLE, par M. **PAUL GARDNER**, chimiste technique. 1 vol. cartonné de 148 pages avec 57 figures dans le texte. Chez Julius Springer, à Berlin.

Ce livre est un résumé de tous les brevets concernant l'importante question du mercerisage du coton, depuis le brevet de MM. Paul et Charles Depouilly, le 14 juin 1884, sur la contraction des tissus (crêpage) par l'action de la soude caustique.

L'auteur résume, en quelques pages, la découverte de Mercer, faite en 1844, de l'action des alcalis sur le coton, puis viennent les brevets sur le crêpage et les fameux brevets Thomas et Prévost et, en regard, les brevets Lowe, opposés, comme priorité, aux précédents.

La deuxième partie comprend les procédés de mercerisage où les agents chimiques jouent le premier rôle. Dans la troisième partie, sont rangés les procédés où au contraire la partie mécanique est prédominante La théorie et la pratique du mercerisage sont exposées dans la quatrième partie. Quelques derniers brevets forment la cinquième partie.

Ce petit livre sera entre tous les mains de ceux qui s'intéressent à la question du mercerisage ; mais il deviendra rapidement ancien, chaque jour voyant éclore de nouveaux brevets. d'une valeur d'ailleurs souvent relative. L. L.

CORRESPONDANCE

Il nous arrive d'excellentes nouvelles de l'Institut chimique de Nancy. La rentrée des

Digitized by Google

cours s'est faite avec 90 élèves chimistes contre 72 l'année dernière ; chose digne d'intérêt, à peu près tous, se destinent à l'industrie ; il n'y a plus que quelques rares candidats aux grades universitaires : 5 cette année-ci.

Les constructions des nouveaux laboratoires destinés à l'électro-chimie, à la *teinture* et à l'*impression* sont très avancés; le gros œuvre est terminé, et l'installation intérieure s'avance rapidement. Tout fait penser qu'à la prochaine rentrée, ils pourront recevoir des élèves.

Les résultats obtenus à Nancy sont des plus encourageants, ils font le plus grand honneur à M. Haller, l'éminent directeur de l'Institut chimique qui n'épargne ni son temps ni ses peines pour doter notre pays d'une institution modèle.

Vaporisage des tissus.

[*Brevet Giesler et Dabert*].

Monsieur le Directeur,

Faisant depuis vingt ans de la teinture, de l'impression et de l'apprêt, je déclare avant tout que tous les moyens courants de vaporisage ne sont connus depuis longtemps.

Étudiant un article exigeant un vaporisage spécial, j'ai tenu à avoir l'avis d'un homme aussi compétent que M. Scheurer, et je me suis adressé à un ami commun pour obtenir une entrevue. M. Scheurer m'a reçu avec la plus grande bienveillance, et m'a déclaré n'avoir pas d'appareil de vaporisage parfait ; il m'a montré un vaporisage continu, un vaporisage ordinaire à sacs et quelques cadres (je ne connaissais pas l'expression « champagne », mais je connaissais l'arrangement des cadres et des champagnes, ayant vaporisé chez moi pendant des années avec ces appareils).

M. Scheurer m'a conseillé l'introduction de la vapeur par le haut (qui se pratique couramment à Mulhouse), et l'emploi de vapeur humide; en plus, il m'a conseillé d'éviter autant que possible l'action de la chaleur rayonnante sur les lisières des tissus; en un mot, je ne saurai assez le remercier des bons conseils qu'il m'a donnés.

Dans mon brevet, je ne revendique aucunement comme ma propriété l'introduction de la vapeur par le haut. J'ai établi un nouvel appareil avec des moyens connus, et c'est la combinaison de ces moyens que je revendique comme propriété.

Un appareil dans le genre du mien n'existe pas à ma connaissance; en tout cas, M. Lévy, de la maison Scheurer, qui a vu tous les dessins chez le constructeur, n'en a pas soufflé mot.

A titre de renseignements, je vous envoie les croquis de ces appareils ; ce sont de grands fours en maçonnerie, garnis à l'intérieur de madriers de bois; le tissu tendu, sur les cadres, forme un grand tambour horizontal qu'on fait tourner durant l'opération ; la vapeur, introduite par le bas, monte jusqu'au haut de l'appareil entre deux parois de bois pour redescendre et traverser le tissu. *R. G. M. C.*, **2**, p. 128.

Voulez-vous publier dans votre *Revue* ces quelques lignes ? je vous en serais reconnaissant.

Veuillez agréer, etc.

H. Giesler.

Molsheim (Alsace), 24 nov. 1898.

Réponse de M. Albert Scheurer à la lettre de M. Giesler.

Je répondrai très brièvement, et *une fois pour toutes*, à la lettre de M. Giesler.

Je n'ai pas fait voir, vaguement, à M. Giesler, des cadres et des champagnes de vaporisage (1), comme sa lettre essaie de le faire croire. Je lui ai cité une expérience faite par moi, antérieurement à sa visite, et qui avait consisté à introduire une pièce *tendue sur champagne*, non pas dans une cuve de vaporisage quelconque, mais dans une *cuve admettant la vapeur par le haut*. Or, la partie essentielle de son brevet repose précisément sur l'emploi d'un *champagne* placé dans une *cuve admettant la vapeur par le haut*. J'ajoute que je ne revendique absolument pas la première idée du vaporisage sur champagne qui est très ancienne.

Albert Scheurer.

Bleu Tolède V (Ech. nos 11 et 12).

M. Leonhardt et Cie, à propos de l'étude parue dans la *Revue*, sur leur Bleu tolède (t. **2**, p. 298, 419), nous ont envoyé une réclamation relative au dire de notre collaborateur concernant le mauvais unisson de leur bleu sur laine.

Ils indiquent le moyen d'obtenir des teintes bien unies en opérant de la façon suivante : on entre la marchandise, à 45° C., dans un bain renfermant 10 % de sulfate de soude, 2 % d'acétate d'ammoniaque à 10° B., et 5 % de colorant. On monte en 3/4 d'heure au bouillon, que l'on maintient pendant 1 h., en ajoutant peu à peu 2 % d'ac. acétique à 8° B. (ch. no 11).

En passant, après teinture, pendant 1/2 h. au bouillon, avec 2 % bichromate de potasse, on augmente la solidité de la nuance (ch. no 12).

Nous avons envoyé cette lettre à notre collaborateur qui nous répond:

« Il est exact que le pouvoir égalisant du bleu Tolède est meilleur quand on teint en présence de sulfate de soude et d'ac. acétique au lieu d'ac. sulfurique. C'est d'ailleurs ce que constate la maison Leonhardt elle-même dans une de ses circulaires où elle indique que le bleu Tolède unit *mieux* en présence d'ac. acétique et de sulfate de soude. Quant à la méthode de teinture à l'acétate d'ammoniaque préconisée dans la lettre ci-dessus, tout le monde sait que c'est un tour de main pour augmenter le pouvoir égalisant des colorants qui unissent difficilement. C'est donc une confirmation indirecte de ce que j'ai dit dans la *Revue*. D'ailleurs, la méthode à l'acétate d'ammoniaque n'est pas toujours applicable. »

A l'appui de sa réclamation, la maison Leonhardt nous a envoyé deux échantillons, en nous demandant de les publier. Pour cette fois, nous voulons bien accéder à cette demande ; mais il est désirable que les fabricants de couleurs ne prennent pas cette habitude, à propos de légères critiques concernant leurs produits, de nous envoyer des échantillons, parce que nous ne pourrions pas les satisfaire.

(1) Voir ma déclaration, *Rev. gén. des mat. col.*, nov. 1898, p. 432.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre

Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

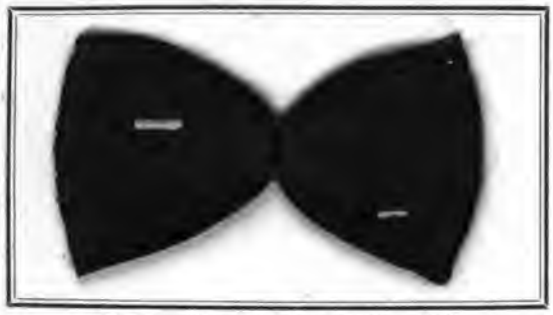
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 25. TOME III. 1er Janvier 1899.

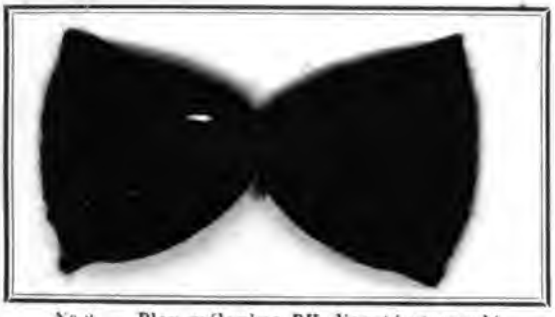
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° II.

N° 5. — **Bleu trisulfone B (3 p. 100)** (*Sandoz*)



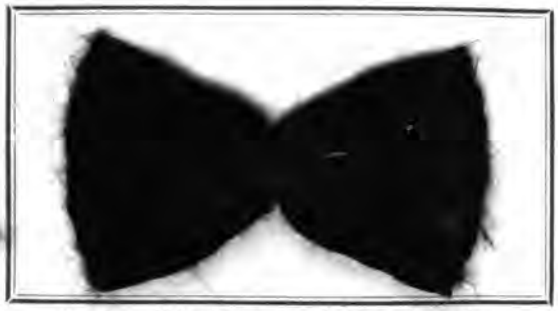
N° 6. — **Bleu trisulfone R (3 p. 100)** (*Sandoz*)

N° 7. — **Bleu mélogène BH (6 p. 100)** (*Sandoz*)



N° 8. — **Bleu mélogène BH diazoté et copulé avec β-naphtol.**

N° 9. — Sur laine de [illegible]



N° 10. — Filé obtenu avec la laine de carde.

Noir immédiat V, extra (*Cassella et Man-Lyon*).

N° 11. — **Sur laine (5 p. 100)** (procédé à l'acétate d'ammoniaque)

N° 12. — **Sur laine (5 p. 100)** chromaté après teinture

Bleu Tolède V (*Léonhardt*)

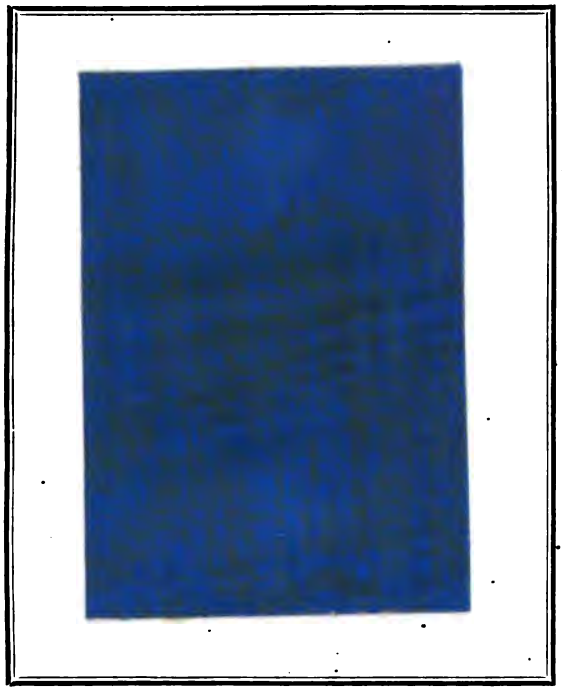
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

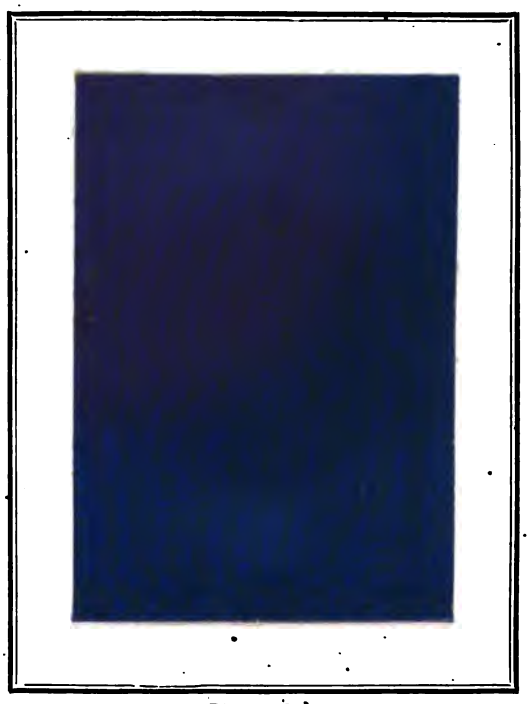
N° 25. Tome III. 1er Janvier 1899.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° I.

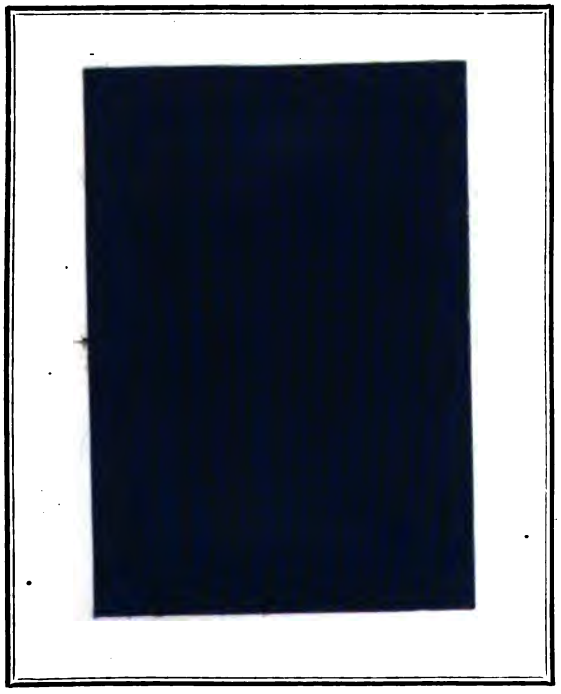
Bleus indigo employés comme types par M. Albert Scheurer.



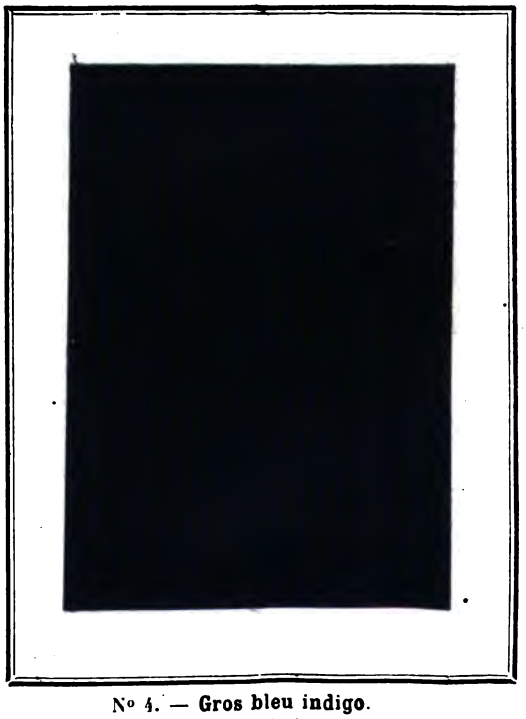
N° 1. — **Bleu indigo clair.**
(0 gr. 26 d'indigo par mèt. car.)



N° 2. — **Bleu indigo moyen.**
(1 trempe : 0 gr. 51 d'indigo par mèt. car.)



N° 3. — **Bleu indigo foncé.**
(2 trempes : 1 gr. 21 d'indigo par mèt. car.)



N° 4. — **Gros bleu indigo.**
(4 trempes : 2 gr. 18 d'indigo par mèt. car.)

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année — N° 26. — Tome III — 1er février 1899

LA CELLULOSE

ÉTUDE DE LA CELLULOSE AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET DE SES RAPPORTS AVEC L'HISTOIRE NATURELLE ET LES USAGES INDUSTRIELS

Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.

(3e article.)

Jusqu'ici, nous nous sommes occupés seulement des dérivés de la cellulose obtenus par des réactions synthétiques avec des groupes acides et basiques ou avec des sels; dans tous ces cas, la molécule réagissante conserve son poids (grandeur) maximum, ou à peu près. D'autre part, nous avons mentionné incidemment que la molécule de la cellulose, prise dans le sens d'unité réagissante, était une quantité variable; et, tandis que dans certaines conditions elle tend à s'agréger (thiocarbonate), dans d'autres circonstances, elle tend vers une désagrégation progressive. C'est justement le cas dans la réaction avec l'acide sulfurique que nous venons de décrire, et dans laquelle il y a une transition graduée parfaite entre la molécule colloïde complexe et l'unité simple de dextrose, solide cristallisé de faible poids moléculaire. Ces considérations nous amènent à l'étude des

Décompositions de la cellulose.

Nous les grouperons sous les titres :

a) **Décompositions déterminées par les acides non oxydants**. Les altérations résultent d'addition ou de soustraction d'eau;

b) **Décompositions par les agents oxydants**, accompagnées d'effets secondaires d'hydrolyse et de condensation;

c) **Décompositions par les ferments;**

d) **Décompositions par la chaleur.**

Aucune de ces décompositions de la cellulose ne présente un caractère simple. On peut, naturellement, toujours déterminer un changement total de composition; comme, cependant, nous ne connaissons ni la grandeur moléculaire ni la configuration de la molécule mère ou de ses dérivés — nous parlons de ceux qui conservent les caractères généraux des celluloses, — nous sommes restreints à l'étude statistique de ces réactions, ainsi qu'aux conclusions générales basées sur leurs caractères particuliers.

a) **Acides non oxydants.** — 1° L'*acide sulfurique* de densité 1,5-1,6 ($H^2SO^4.3H^2O$) produit les effets que nous avons relatés précédemment, mais de manière à être contrôlés dans les premières phases de la décomposition moléculaire. Le papier non collé plongé à froid dans de l'acide dilué correspondant à la formule précédente, s'attaque rapidement; il devient transparent, grâce au gonflement et à une gélatinisation des fibres. Si l'on continue la réaction, le papier commence bientôt à se dissoudre; mais si, après une courte exposition, on le porte dans de l'eau, le composé acide se décompose immédiatement et l'hydrate de cellulose gélatineux résultant est précipité *in situ*. Le produit, après lavage et séchage, constitue le *papier parcheminé*. Cette modification de la cellulose donne une feuille translucide et résistante, et beaucoup moins absorbante que l'originale (1).

A cause de sa ressemblance avec l'amidon, on a nommé le composé lui-même *amyloïde*. On le représente par la formule n ($C^{12}H^{22}O^{11}$), le semi-hydrate de n ($C^6H^{10}O^5$). Comme l'amidon, ce composé se colore en bleu par l'iode; et l'action combinée de l'iode et de l'acide sulfurique s'emploie fréquemment pour identifier la cellulose. Autre résultat de la réaction : le produit diffère de la cellulose par la présence de groupes actifs CO; il réagit avec les sels de phénylhydrazine et s'oxyde en solution alcaline par CuO.

On obtient des effets analogues en traitant la

(1) Voy. Guignet, *La cellulose colloïdale soluble et insoluble. La composition du papier parchemin.* (*Comptes rendus*, **108**, 1258).

Digitized by Google

cellulose avec des solutions concentrées d'acide phosphorique et de chlorure de zinc.

2° L'*acide nitrique* de D = 1,4 produit aussi des résultats analogues (sans oxydation). Une courte immersion du papier non collé — papier à filtrer — dans l'acide, suivie d'un copieux lavage, augmente la résistance du papier par suite de la conversion superficielle des fibres en hydrate gélatineux. Ces changements sont accompagnés d'un rétrécissement dans les dimensions linéaires d'environ 1/10e; la résistance à la tension du papier ainsi traité est environ dix fois celle du papier avant le traitement (*J. Chem. Soc.*, **47**, 183).

3° L'*acide chlorhydrique* sous la forme de gaz ou de solution aqueuse concentrée désagrège rapidement les tissus de cellulose.

Le produit, fourni par le coton, lavé et séché, est une poudre blanche qui se présente, au microscope, sous la forme de fragments angulaires des fibres primitives. Aimé Girard, qui l'a décrit le premier, l'a appelé *hydrocellulose*; Witz l'a nommé hydracellulose, ce dernier terme étant peut-être préférable.

D'après Girard, le produit peut se représenter par la formule $(C^{12}H^{22}O^{11})^n$, c'est-à-dire qu'il possède la même composition empirique que le composé déjà décrit sous le nom d'amyloïde. Il diffère de la cellulose, comme celui-ci, par la présence de groupes CO libres et par la plus grande réactivité de ses groupes OH.

Ainsi il réagit sur l'anhydride acétique à l'ébullition; l'acétylation ne va cependant pas bien loin.

Le produit *se dissout* dans l'acide nitrique (D = 1,15) sans s'oxyder, et l'on peut obtenir, avec cette solution, une série de nitrates : 1° les nitrates inférieurs, par évaporation spontanée de la solution dans les fibres; 2° des nitrates plus élevés, par précipitation avec de l'eau, et 3° les nitrates les plus élevés en précipitant par l'acide sulfurique.

D'après ces propriétés, on peut conclure que ces dérivés sont, dans leur configuration moléculaire, analogues à la cellulose, mais sont modifiés de façon que les réactions types ont lieu dans des conditions bien moins extrêmes.

On devrait s'attendre à ce que cet acide ait une action déshydratante, et bien que le produit final ait la composition d'un hydrate, il y a toute raison pour considérer l'*hydratation* comme un phénomène secondaire qui succède au nouvel arrangement moléculaire causé par la déshydratation initiale.

Bien que les produits résultant de l'action des acides chlorhydrique et sulfurique (D = 1,55) présentent une composition empirique identique, leurs caractéristiques physiques sont donc toutes différentes et ces acides agissent certainement par des procédés différents.

Il faut noter que l'action de l'acide sulfurique plus dilué (D = 1,3) se rapproche beaucoup de celle de l'acide chlorhydrique, le produit obtenu étant une masse friable et désagrégée d'hydracellulose.

Les acides non oxydants produisent généralement des résultats semblables, le degré de l'action étant proportionné à leur activité hydrolysante.

Une application pratique curieuse de ces procédés de désagrégation des tissus cellulosiques met en évidence la différence chimique fondamentale entre les fibres végétales (cellulose) et celles d'origine animale (soie et laine). Ces dernières sont très résistantes à l'action des acides. Aussi, peut-on facilement séparer le coton d'un tissu laine-coton, en l'immergeant dans l'acide sulfurique dilué, puis séchant après avoir écarté l'excès d'acide. On enlève facilement la cellulose désagrégée qui se réduit en poussière, tandis que la laine reste inaltérée.

Un résultat analogue s'obtient avec l'acide chlorhydrique; ou par le traitement avec certains chlorures que la chaleur dissocie en acide chlorhydrique et oxyde basique — comme le chlorure ou chlorhydrate d'aluminium.

D'un autre côté, les substances fibreuses animales sont extrêmement sensibles à l'action des alcalis, tandis que, comme nous l'avons vu, les celluloses y sont très résistantes. Pour la constitution des substances en question, lire *Berl. Ber.*, 1886, 850; *J. Soc. Chem. Ind.*, **12**, 246.

Cette activité étant remarquablement faible dans le cas de l'acide acétique, celui-ci n'a que peu d'action sur la cellulose et par conséquent trouve un vaste emploi dans l'impression des tissus de coton et de lin.

Les solutions d'acides sont largement employées dans les opérations d'acidage, dans le blanchiment et la teinture.

Les solutions sont généralement froides et l'acidage est toujours suivi d'un copieux lavage. Si l'on néglige de déplacer jusqu'aux dernières traces d'acide, il en résulte une désagrégation ou un affaiblissement de la fibre au séchage.

b) **Décompositions de la cellulose par les agents oxydants.** — Nous avons déjà fait remarquer que la cellulose résiste relativement bien à l'action des oxydants ; que par contre la plupart des procédés en usage pour isoler ou purifier (blanchir) la cellulose se basent sur l'emploi d'agents oxydants qui attaquent facilement les « impuretés » combinées ou mélangées avec la cellulose dans les matières fibreuses brutes. La cellulose, d'ailleurs, résiste non seulement à ces agents oxydants, mais encore à l'action de l'oxygène atmosphérique. C'est l'inertie générale de ce composé qui le désigne pour le rôle unique qu'il joue dans le règne végétal et dans les arts.

Il faut rappeler que la résistance remarquable à l'hydrolyse (alcaline) et à l'oxydation n'appartient qu'à la cellulose de coton et au groupe dont elle est le type, et qui comprend les celluloses du lin, du chanvre et de la ramie. D'autre part, un grand nombre de celluloses se distinguent par une activité chimique considérable due à la présence de groupes CO « libres », et sont, par conséquent, hydrolysées et

Digitized by Google

oxydées plus ou moins facilement. Les « celluloses » de la paille des céréales et de l'alfa sont de ce type; de là, la qualité inférieure des papiers qui en renferment (*J. Chem. Soc.*, 1894, 472).

Nous allons étudier maintenant les procédés d'oxydation auxquels elle cède plus ou moins facilement.

A. Oxydation en solutions acides. — 1° L'*acide nitrique* (D = 1,1-1,3) attaque la cellulose à 80-100°, d'abord lentement, puis rapidement, en tendant vers une limite à laquelle l'action devient de nouveau très lente. Cette limite correspond à la formation d'un produit d'oxydation caractéristique : l'*oxycellulose*.

Cette substance blanche et floconneuse, jetée sur un filtre puis lavée avec de l'eau, s'y combine pour former un hydrate gélatineux. Aussi doit-on la laver rapidement avec de l'alcool dilué. Elle se monte à 30 % de la cellulose employée, le reste étant pour la plus grande part totalement oxydé en acides carbonique et oxalique. L'analyse donne les nombres suivants :

C.....	43,4	$C^{18}H^{26}O^{16}$
H.....	5,3	

Il se dissout dans le mélange des acides nitrique et sulfurique; la solution versée dans l'eau donne un précipité blanc floconneux d'un nitrate $C^{18}H^{23}O^{13}(NO^3)^3$. Du petit nombre de groupes OH réagissant avec l'acide azotique, on peut conclure que le composé est à la fois un dérivé de condensation et d'oxydation de la cellulose. Cette oxycellulose se dissout dans les solutions alcalines diluées, les dissolutions chauffées prennent une couleur jaune intense. Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il se développe une coloration rose analogue à celle de l'acide mucique.

Le composé présente d'une façon générale une étroite ressemblance avec le groupe pectique des carbo-hydrates colloïdaux. Cette réaction et le produit formé ont été étudiés récemment par B. S. Bull (β-*oxycellulose* [*Proc. chem. Soc.* 1897, 168]), qui a obtenu des benzoates et des nitrates d'oxycellulose. L'auteur considère ces produits comme des dérivés hexasubstitués d'une substance de formule empirique $C^{16}H^{27}O^{14}$.

Les produits secondaires de la réaction sont les acides carbonique et oxalique ainsi que des oxydes inférieurs d'azote. A aucun moment, la solution ne semble contenir plus que des traces de produits intermédiaires de l'oxydation de la cellulose. La réaction peut se diviser en deux phases : 1° la conversion de la cellulose en hydracellulose, mise en évidence par la formation d'une poudre fine et floconneuse; et 2° l'oxydation de l'hydracellulose.

Les oxycelluloses qui résultent de ce procédé diffèrent de celles qui se forment par l'action de CrO^3, car, par ébullition avec HCl Aq (D = 1,06), elles ne donnent que de faibles quantités de furfurol (2-3 %). Il faut aussi noter qu'elles renferment plus de carbone que les oxycelluloses, qui donnent beaucoup de furfurol (voy. dans la suite). Ces quelques remarques suggèrent que, à côté de l'oxydation, il y a combinaison d'oxygroupes négatifs avec des groupes plus basiques des molécules non attaquées, d'où la formation des dérivés de la nature des éthers. Et même la réaction peut se compliquer davantage. Il est clair, d'après la composition du nitrate, que la proportion de groupes OH basiques est réduite à un minimum.

Cette réaction mérite une nouvelle recherche systématique, appuyée sur nos dernières connaissances des carbo-hydrates les plus simples et sur les produits de leur oxydation.

2° L'*acide chromique*, en solutions diluées, n'attaque la cellulose qu'avec une extrême lenteur ; l'oxydation est plus rapide en présence des acides minéraux, mais elle est encore très faible aux températures ordinaires. La réaction est par suite facile à contrôler ; l'oxydation est naturellement directement proportionnelle à la quantité CrO^3 fournie à la fibre. L'oxydation est accompagnée de désagrégation, et le produit insoluble est une cellulose oxydée, ou une oxycellulose, dont le rendement et la composition présentent une relation simple avec le degré d'oxydation auquel on a soumis la cellulose. Ses propriétés sont analogues à celles de l'oxycellulose décrite précédemment.

Elle se dissout dans un mélange d'acides sulfurique et chlorhydrique dilués (57 % H^2SO^4, 5,5 % HCl) et lorsque, après dilution, on distille avec HCl de densité 1,06, elle se décompose avec formation de furfurol C^4H^2O,COH, la quantité de cette aldéhyde étant proportionnelle à l'état d'oxydation du produit.

Ces considérations sont vérifiées par les résultats d'observation suivants :

Poids de la cellulo e.	CrO^3 employé.	Rendement en oxycellulose.	Rendement en furfural pour 100 d'oxycellulose.
4,7.....	1,5	93,0	4,1
4,7.....	3,0	87,0	6,3
4,7.....	4,5	82,3	8,2

(*Berl. Ber.*, **26**, 2520.)

Le premier effet du traitement avec CrO^3 semble être une simple combinaison; puis vient la réduction en Cr^2O^4; et leur désoxydation plus avancée exige la présence d'un acide hydrolysant.

L'étude de la réaction semble indiquer la « destruction » d'une petite quantité de cellulose; et, comme l'oxydation n'est pas accompagnée de dégagement gazeux (CO^2), on peut supposer que la réaction consiste simplement en une oxydation et fixation d'eau. Une certaine portion des produits se dissout dans la solution acide et une grande partie du résidu insoluble (oxycellulose) s'attaque et se dissout facilement dans les solutions alcalines. Par conséquent, le produit est sans doute un mélange; et il est en effet à peine concevable qu'un agrégat comme la cellulose s'attaque également et simultanément.

La réaction est si facile à régler qu'on doit la considérer comme produisant une dissection régulière de la molécule de la cellulose, et, pour cette raison, c'est un sujet attrayant pour une étude plus complète.

Digitized by Google

Les hydrates de carbone de faible poids moléculaire sont oxydés d'une manière analogue par l'acide chromique et le produit d'oxydation se décompose aussi avec formation de furfurol.

Il faut remarquer que par l'oxydation de la cellulose, aussi bien que des carbo-hydrates de poids moléculaire inférieur, l'équilibre est troublé de telle manière que les condensations du carbone ont facilement lieu. Ce fait présente une importance physiologique sur laquelle nous reviendrons.

3° Parmi les *autres oxydations acides* qui n'ont pas fait l'objet d'études spéciales, nous pouvons mentionner l'action de Cl gazeux en présence de l'eau, l'action de l'acide hypochloreux et des oxydes inférieurs d'azote en présence de l'eau. Les résultats de ces traitements sont en général semblables; il y a formation de produits insolubles ayant les propriétés des oxycelluloses décrites, et de produits solubles, dérivés de l'oxydation des carbo-hydrates de faible poids moléculaire. Ces derniers ne s'obtiennent d'ordinaire qu'en quantités relativement petites.

L'oxydation atmosphérique de la cellulose — si l'on pouvait prouver qu'elle a lieu — tomberait dans cette catégorie, car les surfaces de celluloses, dans les conditions habituelles d'exposition, seraient normalement acides. De l'état du papier et des textiles du groupe du lin après plusieurs siècles d'exposition aux influences atmosphériques ordinaires, nous pouvons conclure que l'oxydation des celluloses normales, dans ces conditions, est excessivement légère.

B. Oxydation en solution alcaline. — 1° Les *hypochlorites* en solution diluée (< 1 %) n'ont qu'une faible action sur la cellulose aux températures ordinaires : fait de la plus haute importance technique, puisque l'hypochlorite de chaux (chlorure décolorant) est le moins coûteux de tous les composés oxydants solubles, et l'oxydant le plus efficace des impuretés colorées qui sont présentes dans les fibres brutes de cellulose ou qui se forment dans l'hydrolyse alcaline.

Tandis que les celluloses normales résistent à ces oxydations décolorantes, il y a beaucoup de celluloses qui se différencient totalement du type du coton et sont éminemment oxydables et en même temps susceptibles de s'hydrolyser.

Les « celluloses » de l'alfa, du sparte et de la paille sont de cette nature; aussi doit-on s'attendre, pour le blanchiment économique des pâtes à papier préparées avec ces matières premières, à un procédé différent de celui en usage pour la pâte de « chiffons » (de coton et de lin). On trouvera une étude des facteurs importants de ce procédé dans une note intitulée : *Quelques considérations sur la chimie du blanchiment à l'hypochlorite* (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1890). Ces facteurs sont — outre la température et la concentration (Cl^2O) de la solution décolorante — la nature de la base combinée à l'acide hypochloreux et sa proportion en rapport de l'acide. La connaissance de l'action de ces facteurs permettra au blanchisseur de contrôler un procédé qui, d'habitude, est mené entièrement d'une façon empirique.

Il y a nécessairement des limites à la résistance de la cellulose à l'action de ces solutions; quand on dépasse ces limites, la substance fibreuse s'oxyde et se désagrège; il en résulte une oxycellulose. Ces effets sont rapidement produits par l'action combinée des solutions d'hypochlorite et de l'acide carbonique. L'oxycellulose formée de cette manière possède la propriété d'attirer de préférence certaines matières colorantes, — en particulier les colorants basiques dérivés du goudron de houille — et sa présence, dans les tissus blanchis, se manifeste facilement par un simple essai de teinture consistant à immerger le coton oxydé dans une solution diluée (0,5-2, 0 %) d'une de ces matières colorantes, telle que le bleu de méthylène. On peut mettre en évidence avec certitude toute suroxydation locale par ce moyen, et les dégâts causés par le blanchiment peuvent être mis en lumière par cet essai à l'oxycellulose (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1884).

L'oxycellulose ou la fibre désagrégée résultant de ce procédé d'oxydation ne diffère que peu, en composition empirique, de la cellulose elle-même ; probablement grâce au fait que les produits d'oxydation plus avancée se dissolvent dans la solution oxydante, qui est naturellement basique. Ses réactions indiquent la présence de groupes CO libres, et elle s'oxyde facilement davantage par l'oxygène atmosphérique, l'oxydation étant plus accélérée aux températures supérieures à 60°. Les groupes OH de cette oxycellulose sont aussi plus réactibles que ceux de la cellulose originale; les dérivés acétylés, par exemple, se forment par simple ébullition du produit avec l'anhydride acétique.

Les faits relatifs à la conversion de la cellulose du coton en oxycellulose sous l'action du chlorure décolorant furent d'abord publiés par George Witz, en 1883 (*Bull. Soc. ind. Rouen*, **10**, 416; **11**, 169).

Depuis, on a publié un grand nombre de mémoires concernant les différents aspects du phénomène — théoriques et pratiques. Signalons les suivants : Schmidt, *Dingl. J.*, 250, 271; Franchimont, *Rec. Trav. Chim.*, 1883, 241; Nœlting et Rosenstielhl, *Bull. Rouen*, 1883, 170, 239; Nastjukow, *Bull. Mulhouse*, 1892, 493.

Il est probable, pour bien des motifs, que les produits oxydés obtenus, comme on l'a décrit, par l'action des hypochlorites sur la cellulose, sont des mélanges d'une ou de plusieurs oxycelluloses avec des résidus de cellulose inoxydée. Des études plus récentes ont amené à conclure que le produit extrême d'oxydation est une oxycellulose de formule empirique $C^6H^{10}O^6$, très soluble dans les solutions alcalines froides; et que la cellulose oxydée par les solutions d'hypochlorite est un mélange variable de ce produit, d'hydracellulose et de cellulose inaltérée (Nastjukow).

Digitized by Google

Les auteurs ont fait les observations suivantes sur le rendement en oxycellulose et la destruction progressive de la cellulose par les solutions d'hypochlorites.

Réactifs : Coton blanchi et solution à 10 % de chlorure décolorant (35 gr. Cl par litre).

La digestion est prolongée dix heures à 40° C.

Poids de la cellulose.	Volume de la solution d'hypochlorite.	Rendement en oxycellulose p. 100.
5 gr.	100 c. c.	76,4
5 —	150 —	59,3
5 —	200 —	50,0
5 —	250 —	36,6

Par oxydation de la cellulose à l'aide des composés oxyhalogénés — c'est-à-dire par l'action du chlore ou du brome en présence d'hydrates alcalins — la molécule est complètement désorganisée en produits des formules plus simples. Avec le brome, c'est-à-dire l'hypobromite, on obtient un peu de bromoforme; on peut aussi obtenir du tétrabromure de carbone et l'identifier facilement (Collie, *J. Chem. Soc.*, **65**, 262).

2° *Permanganates.* — Les permanganates en solution neutre n'attaquent la cellulose que lentement, et on peut les employer avec avantage pour le blanchiment. La présence des alcalis détermine une oxydation plus énergique. Le degré d'oxydation dépend, naturellement, des conditions du traitement. Les détails et les résultats suivants d'une expérience indiquent les principaux caractères de cette oxydation.

On ajoute par petites portions 50 gr. $KMnO^4$ dans 400 c. c. d'une solution de soude caustique contenant 22 gr. 6 de cellulose, à la température de 40-50° C. Rapport de la cellulose à l'oxygène disponible : $2C^6H^{10}O^5$; 7O.

Les principaux produits furent :

α) Oxycellulose.....	10,5 gr.,	environ	50	p. 100
β) Hydrates de carbone oxydés, en solution.	3,5	—	16	—
γ) Acide oxalique.....	4,3	—	20	—
δ) Acide carbonique, eau et traces d'acides volatils		—	14	—

α. L'oxycellulose se gélatinisa au lavage, et elle était analogue au produit obtenu par l'action de l'acide nitrique.

β. Les hydrates de carbone oxydés, en dissolution, ressemblaient au « caramel ». Le composé ou mélange fut précipité par l'acétate basique de plomb et isolé en décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré, en filtrant, puis évaporant. La distillation avec l'acide chlorhydrique donna de grandes quantités de furfurol.

3° *Action extrême des hydrates alcalins.* — La cellulose, avec deux ou trois fois son poids d'hydrate de soude ou de potasse fondue, à 200-300°, est entièrement dissoute; il se forme principalement de l'hydrogène gazeux, de l'acide acétique (20-30 %) et de l'acide oxalique (30-50 %). Généralement la réaction se passe comme avec les carbo-hydrates plus simples; la décomposition finale de la cellulose est sans doute précédée par la formation de molécules de constitution analogue. La réaction semble être exothermique ou explosive.

Se distinguant des deux groupes de décompositions que nous avons considérés jusqu'ici — celles déterminées : 1° par les agents hydrolysants; 2° par des agents oxydants (dans des conditions hydrolysantes) — sont celles d'un caractère plus intrinsèque que la perte ou l'addition d'énergie semble déterminer plutôt que l'action de molécules extérieures.

c) **Décomposition par les ferments.** — Ce groupe de décompositions de la cellulose est nécessairement très étendu. Il va sans dire que dans le monde « naturel » des organismes vivants, aucune structure n'est permanente; et bien que la cellulose se distingue par une permanence et une résistance relatives à l'action désagrégeante de l'eau et de l'oxygène, la différence, sous ce rapport, n'est qu'une question de degré et tous les tissus cellulosiques sont soumis à la loi ou nécessité de la redistribution.

Cette redistribution a lieu dans trois directions principales :

1° Dans les procédés d'assimilation de la plante, un tissu cellulosique se dédouble, est transformé en substance plastique nutritive et peut de nouveau se reformer.

2° Les tissus qui ont cessé de jouer un rôle dans l'organisation générale de la plante sont rejetés et exposés comme substance « morte » aux agents redistributeurs de la nature. Les procédés de décomposition prennent différentes formes suivant les conditions.

L'humus du sol, la tourbe, la lignite et toutes les formes de charbon présentent des formes variées de résidus solides de cette usure de tissus cellulosiques, le reste ayant été dissipé et restitué au fond général de matière en circulation sous la forme gazeuse, — comme CO^2 et CH^4.

3° Dans les procédés de nutrition animale, les plantes et les substances végétales sont, naturellement, des facteurs très importants. Les substances végétales sont attaquées dans le cours de la digestion animale par les fluides de l'organisme et réduites en principes immédiats qui satisfont aux exigences des organes d'assimilation, et, à côté de ces décompositions d'un caractère surtout hydrolytique, on en observe d'autres plus complètes où les molécules de carbo-hydrates sont totalement désorganisées et accompagnées de formation de produits gazeux.

Les procédés du premier de ces trois groupes sont bien connus aux physiologistes des plantes; les tissus de nature cellulosique sont spécialisés pour servir de réserves de substance nutritive, ou bien cette matière de réserve est emmagasinée à l'intérieur d'une paroi cellulosique qui doit être détruite, afin de mettre cette provision en liberté. Dans les semences des graminées, en particulier dans le grain d'orge, ce procédé de réabsorption

Digitized by Google

d'un tissu cellulosique a été étudié avec soin, et il n'y a pas de doute que cette attaque de la cellulose est due à l'action d'un ferment spécial — une enzyme qui dissout la cellulose. Il faut signaler ici que la constitution des celluloses susceptibles de cette simple forme d'hydrolyse est très différente de celle de la cellulose type du coton, et les caractères de cette différenciation seront indiqués dans la suite. En prenant le mot « cellulose » comme un terme général s'appliquant aux carbo-hydrates colloïdaux, on peut considérer ceux-ci comme ayant la propriété de céder à l'action hydrolytique d'enzymes spéciales.

Puisque nous nous occupons de fermentations, prenons comme type la fermentation alcoolique du dextrose. Les principaux produits de décomposition — alcool et acide carbonique — sont dans de tels rapports mutuels que la décomposition peut s'expliquer comme résultant de migrations d'oxygène et d'hydrogène au sein de la molécule dans deux directions opposées; par conséquent, c'est une décomposition du genre électrolytique. On ne sait rien des phases intermédiaires de la transformation de $C^6H^{12}O^6$ en $2[C^2H^5OH + CO^2]$; la décompositon est de nature explosive et nous n'avons jusqu'ici aucun moyen d'en étudier le mécanisme.

Les sucres, bien entendu, ne sont pas « organisés » en tissus cellulaires, mais sont construits d'agrégats de constitution spécialisée. La réabsorption de tels agrégats dans la circulation générale des substances nutritives des plantes est le résultat de résolution en produits immédiats.

Il faut observer que des changements de cet ordre ont été mis au jour par des méthodes physiologiques et histologiques sans que l'on se soit beaucoup préoccupé de la chimie de ces changements, ou même de la composition de la substance cellulaire. Des recherches subséquentes ont présenté ces substances cellulaires comme totalement différentes des celluloses type coton; plus loin, dans la classification des celluloses, on verra que les soit-disant celluloses susceptibles de décomposition hydrolytique graduelle sont d'un ordre inférieur d'agrégation moléculaire — et se rapprochent plutôt du groupe de l'amidon-dextrine.

Signalons ici tout particulièrement une étude importante de Brown et Morris (*J. Chem. Soc.*, 1896, **57**, 458) sur la « germination de quelques graminées ». On sait que les parois des cellules endospermes contenant les substances nutritives, qui doivent être fournies à l'embryon dans les premières phases de sa croissance, disparaissent pour permettre à leur contenu d'être ensuite assimilé. Le mécanisme général du procédé a été élucidé par les observateurs ci-dessus nommés, qui ont même pu localiser l'enzyme servant à dissoudre la cellulose (cyto-hydrolyst). Cette enzyme n'existe pas dans les semences à l'état de repos, mais se forme pendant la germination. On peut, au moyen de l'alcool, précipiter cette enzyme d'un extrait à l'eau froide d'un malt séché à l'air. Une recherche approfondie de l'activité de l'enzyme a montré qu'elle désagrège rapidement le parenchyme de la pomme de terre, de la carotte, du navet, de la pomme, de la betterave, etc. Les méthodes élégantes employées par les auteurs sont des modèles de travail chimico-biologique.

Dans le second groupe de décompositions, différents microorganismes jouent un rôle important. La décomposition extrême a lieu suivant l'équation :

$$C^6H^{10}O^5 + H^2O = 3CO^2 + 3CH^4.$$

(Hoppe-Seyler, *Zeitschr. Biol.*, *10*, 401). Elle est déterminée par l'amylobactérie, et peut être prise comme type. Les fermentations pures de cellulose ont cependant été peu étudiées.

Dans le dépérissement des tissus des plantes, nous sommes en présence d'un mélange de composés et de celluloses de caractères bien différents. Nous ne pouvons donc cette fois encore discuter ces procédés que dans leurs traits généraux. Ce sont principalement : 1° résolution complète du genre décrit plus haut; 2° une tendance dans la direction opposée, c'est-à-dire vers une condensation des noyaux de carbone, pour donner naissance à des formes encore plus compliquées, accompagnée d'élimination d'eau. Ces procédés peuvent être simultanés comme dans les décompositions par la chaleur que nous allons décrire. Comme résultats visibles et tangibles de cette tendance à l'accumulation du carbone, nous avons les vastes agrégations de tourbe, de lignite et de houille sous toutes ses formes réparties sur la surface terrestre et qui sont les résidus de la flore d'un âge géologique passé.

Dans les couches houillères, on trouve en outre emmagasinés en abondance des composés gazeux du carbone. Ceux-ci étant principalement le gaz des marais et l'acide carbonique, le procédé de formation du charbon, dans ses premières phases, semble être analogue en tous les points de vue à ceux que nous observons aujourd'hui comme accompagnant la décomposition des matières végétales en grande masse.

Ces décompositions sont nécessairement d'une nature complexe et dépendent largement de la présence des substances azotées. On peut citer comme exemple la désagrégation d'un parenchyme de feuille par le procédé bien connu de formation du squelette. Les feuilles de peuplier, de poirier, etc., sont recouvertes d'eau et placées dans un endroit chaud (35-45°). Au bout d'une semaine environ, le parenchyme est tellement désorganisé et gélatinisé qu'il se sépare facilement du « squelette » qui constitue la veination de la feuille. C'est une cellulose, ou plutôt une lignocellulose du type le plus résistant; et ce procédé offre un moyen simple de différencier le groupe de la cellulose en ce qui concerne sa résistance aux agents hydrolysants.

Le rouissage du lin est un autre exemple intéressant. La séparation, d'une part, des fibres libériennes de la plante des tissus de l'épiderme et, d'autre part, celle de la tige ligneuse, sont beaucoup facilitées par la décomposition du parenchyme avec lequel les fibres libériennes sont en contact; c'est ce tissu qui se « pourrit » pendant le traitement, et ce procédé est un autre exemple de différenciation « naturelle » des tissus cellulosiques.

Le troisième groupe de décompositions implique la question tant discutée du sort des

Digitized by Google

tissus cellulosiques lors de leur passage dans les canaux alimentaires des animaux, ou plus simplement la question de la valeur nutritive de la cellulose. Nous pouvons admettre que la cellulose de coton ne serait pas sensiblement attaquée par le procédé de digestion animale le plus puissant. D'un autre côté, un certain nombre de celluloses seraient, et sont, sans aucun doute, facilement digérées; et nous pouvous remettre la considération de ce point jusqu'à ce que nous ayons étudié les différences spécifiques que présentent les divers membres du groupe de la cellulose, en particulier celles relatives aux hydrolyses acides ou alcalines, groupes de décompositions qui comprennent les procédés de la digestion.

Une mention spéciale doit être faite ici d'un mémoire de Horace Brown (*J. Chem. Soc.*) sur la présence d'une enzyme dissolvant la cellulose dans l'appareil digestif des herbivores. Après un travail des plus approfondis, l'auteur a finalement établi que l'enzyme est sécrétée par les plantes elles-mêmes, et devient active dans certaines conditions favorables ménagées par les organes et les procédés digestifs de l'animal.

d) **Décomposition par la chaleur.** — Distillation destructive. — Les distillations destructives des matières brutes cellulosiques constituent un groupe extrêmement important de procédés industriels; et si nous comprenons les houilles dans cette classification, il faut considérer les hydrocarbures du goudron de houille comme produits par une série de transformation de la cellulose, dont l'état final est déterminé par la distillation destructive. Cependant, par l'action directe de la chaleur sur les celluloses, on n'obtient des produits aromatiques — hydrocarbures et phénols — qu'en proportions relativement faibles. Les produits principaux sont: 1° gaz : acide carbonique, oxyde de carbone et méthane; 2° liquides : eau, acide acétique et furfurol, alcool méthylique et de petites quantités d'hydrocarbures et de phénols; 3° solides : paraffines et hydrocarbures aromatiques en faible quantité, et le résidu de *charbon de bois*.

Les proportions de ces produits varient nécessairement avec toutes les conditions de la distillation, principalement : 1° avec la rapidité de la distillation ; et 2° avec la température maximum atteinte. Des recherches récentes où ces conditions ont été réglées avec soin, tandis que les produits de la distillation ont été estimés, ont amené à des résultats mieux définis que dans les études antérieures. Il faut rappeler que le terme cellulose a été employé d'une façon quelque peu élastique et par certains auteurs pris comme synonyme de substance cellulosique brute. La distillation destructive de la *cellulose* a été, par conséquent, décrite comme comprenant les bois. Il est donc important d'établir la différence entre les produits obtenus avec la cellulose type du coton et les celluloses composées, telles que les bois. Ces différences seront notées plus spécialement quand nous traiterons du dernier groupe. Donnons maintenant les résultats obtenus avec : *a*) le coton brut ; *b*) le coton blanchi (Ramsay et Chorley, *J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 872) ; et *c*) la cellulose (de coton) régénérée de ses solutions de thiocarbonates.

	a.			*b.*		*c.*	
	(1).	(2).	(3).	(1).	(2).	(1).	(2).
Poids en grammes.	**45**	**60**	**50**	**67**	**45**	**54**	**50**
Charbon pour 100	33,33	30,00	33,00	34,33	34,44	36,0	42,0
Liquide distillé pour 100	53,33	50,00	46,00	43,32	51,11	43,0	44,0
Acide carbonique pour 100	6,66	9,53	11,00	5,22	7,77	10,0	7,4
Autres gaz (diff.)	6,68	10,47	10,00	17,13	6,68	11,0	6,6
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0
Composition du liquide distillé.							
Pour 100 de cellulose.							
Acide acétique	»	2,44	1,31	1,75	2,11	1,5	2,0
Esprit de bois	»	»	7,07	3,94	10,24	»	»
Goudron	»	8,33	12,00	9,70	13,33	»	»
Gaz.							
Vol. p. 100 gr.; CO^2 non compris	4cc,900	4cc,500	7cc,000	2cc,240	2cc,200	8cc,000	
Composition pour cent.							
Oxyde de carbone	76,90	85,74	76,20	54,14	52,46	80,0	
Oxygène	3,66	2,80	2,34	8,50	4,73	4,0	
Gaz résiduel	19,44	11,46	20,46	37,36	43,11	16,0	

La décomposition par la chaleur est accompagnée dans le cas de deux des produits précédents — celui du coton brut (*a*) et celui de la cellulose régénérée de sa solution de thiocarbonate (*c*) — par une réaction exothermique bien nette.

Si on effectue la distillation dans un ballon en verre chauffé dans un bain d'air, en notant soigneusement les températures à l'intérieur et à l'extérieur du ballon, on observe qu'à environ 325° la température intérieure s'élève brusquement de quelques degrés, et cette élévation de température est accompagnée d'un abondant dégagement gazeux. Cependant on

Digitized by Google

n'observe pas cette réaction dans le cas du coton blanchi.

Nous ne sommes pas en mesure d'interpréter cette décomposition exothermique, bien que nous puissions en conclure qu'elle est l'expression de quelque caractère constitutionnel spécial. Elle est accompagnée de la production de produits gazeux, dont la plus grande partie est formée des oxydes du carbone. Malgré la variation considérable des quantités de produits gazeux, on verra que le rapport de CO^2 à CO présente une concordance générale, et est approximativement celui de leurs poids moléculaires.

Il y a donc lieu de supposer que le dédoublement des molécules est précédé par l'accumulation d'oxygène dans une direction, et d'hydrogène dans l'autre, au sein de la molécule, avec formation d'un groupement $\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O$ qui se décomposerait ensuite avec explosion. Un autre phénomène complémentaire est la condensation ultérieure des résidus pour former le « pseudo-carbone », ou charbon de bois, dans lequel le carbone s'est accumulé relativement à l'oxygène et l'hydrogène, et qui contient, approximativement, deux tiers du carbone de la cellulose originale.

La constitution des résidus charbonneux — ou charbons de bois — est à présent problématique. Le sujet a été discuté par les auteurs dans une note sur les Pseudo-carbones (*Phil. Mag. May.*, 1802), nom suggéré pour désigner ce groupe de composés — qui peut comprendre la série des charbons de terre. Cette étude contient une discussion générale sur la composition de ces substances, — principalement pour montrer qu'elles ne contiennent pas de carbone « libre ».

De fait, ce sont des composés renfermant CHO donnant des dérivés avec le chlore, l'acide nitrique et l'acide sulfurique analogues aux dérivés du groupe bromique ou ulmique obtenus par Sestini.

Synthèse de la cellulose.

Il est possible de disséquer moléculairement un grand nombre de composés du carbone de telle façon que les groupes composants ou résidus peuvent être combinés pour reformer la molécule primitive. C'est là l'histoire de la synthèse de ces composés dont la science moderne fournit d'innombrables exemples. Dans le cas de la cellulose, nous n'avons décrit qu'un procédé que l'on puisse envisager comme une dissection constitutionnelle : c'est la décomposition de la molécule par l'acide sulfurique. Le résultat final du procédé peut s'interpréter comme une simple hydrolyse en molécules de dextrose, c'est-à-dire que l'acide ne joue qu'un rôle intermédiaire, il se combine avec la molécnle par simple synthèse, puis en présence d'un excès d'eau il est de nouveau déplacé. Les phases intermédiaires du procédé de dissection ne peuvent pas être suffisamment réglées pour être suivies avec ce degré de précision qui est possible dans le cas de certains hydrates de carbone complexes, comme l'amidon qui s'hydrolyse par des quantités relativement très faibles d'enzymes ou de ferments « non organisés ». Et il semble que même si ce contrôle était possible, il ne faudrait pas espérer que la molécule de cellulose puisse être reconstruite par le procédé inverse, puisque notre connaissance bien plus complète de la molécule de l'amidon n'a amené à aucun résultat synthétique en retraçant le chemin de sa dissection hydrolytique.

L'expérience semble donc rendre évident que la cellulose est formée de molécules de carbohydrates simples, mais nous n'avons que des indications hypothétiques sur l'arrangement de ces molécules. D'un autre côté, on a observé certains procédés qui sont sûrement des synthèses directes de la cellulose, à l'aide de certains carbo-hydrates de poids moléculaires faibles. Parmi ces expériences, on peut citer comme typiques : *a*) l'une due à l'action d'un ferment non organisé ressemblant à la diastase ; *b*) et une autre produite par un microorganisme.

a) On observe, comme résultat d'un changement « spontané », qui s'opère dans le jus de betterave, la formation d'une substance blanche insoluble qui se sépare en flocons ou grumeaux ; cette substance possède tous les caractères de la cellulose. Après avoir séparé cette cellulose insoluble, une addition d'alcool à la solution filtrée forme un précipité gélatineux ressemblant aux hydrates de cellulose que nous avons décrits. Ces résultats sont indépendants des fermentations appelées visqueuses ou muqueuses. Le procédé par lequel la cellulose est produite présente bien les caractères essentiels d'un procédé de fermentation ; il se forme en effet de nouvelles quantités de cellulose quand on introduit les flocons précédents dans une solution de sucre de canne pur ou de mélasse de betterave. Si l'opération se fait en milieu neutre, il n'y a pas de dégagement d'acide carbonique ; mais ce gaz se dégage en présence d'acide, et en même temps il se forme de l'acide acétique dans les solutions.

E. Durin, par qui ces phénomènes ont été étudiés (*Comptes Rendus*, **82**, 1078 ; **83**, 128), considère le ferment comme voisin de la diastase, et ajoute que des solutions fraîches de la diastase elle-même en agissant sur les solutions de sucre donnent naissance à de la cellulose précipitable par l'alcool. Certains faits indiquent d'ailleurs que la cellulose se forme dans les plantes à l'aide du sucre de canne par des procédés analogues. On peut remarquer ici, d'après une opinion assez générale parmi les physiologistes, que c'est au moyen de l'amidon que les plantes élaborent la substance de leurs tissus ou leur cellulose. Mais cette vue est tombée en défaveur depuis les nouvelles recherches de Brown et Morris, leurs profondes et ingénieuses expériences ayant démontré que le sucre

Digitized by Google

de canne est probablement la substance mère intermédiaire avec laquelle les cellules des plantes forment leur cellulose, l'amidon étant plutôt une réserve de ce que l'on peut appeler l'excès d'énergie d'assimilation à la lumière solaire, qui est à son tour hydrolysé au fur et à mesure pour alimenter le procédé continu de formation des tissus.

b) A. J. Brown a, tout récemment, fait quelques observations sur un ferment acétique qui produit de la cellulose (*J. Chem. Soc.*, **49**, 432). La plante du vinaigre prend une forme membraneuse qui, vue au microscope, diffère très nettement de la forme *zooglœa* du *Bacterium aceti*. Elle est, de fait, composée de bâtonnets de bactéries d'une longueur de 2 μ contenus dans une enveloppe membraneuse. Cette enveloppe a les propriétés et la composition de la cellulose.

Des cultures pures de cet organisme dans des solutions de lévulose, mannose, dextrose, reproduisent une colonie semblable composée de bactéries enveloppées dans un milieu collecteur de cellulose. Le rapport de la cellulose formée à l'hydrate de carbone disparu est très élevé dans le cas de la lévulose.

Il est remarquable que la cellulose formée s'hydrolyse par l'acide sulfurique pour donner un sucre dextrogyre. L'organisme a aussi la faculté d'oxyder l'alcool éthylique en acide acétique et le dextrose en acide gluconique. Mais sa propriété essentielle est la formation de cellulose à l'aide des carbo-hydrates de faibles poids moléculaires, d'où son nom descriptif de *Bacterium xylinum*.

La synthèse de la cellulose est un problème qui embrasse la question entière de l' « assimilation » des substances organiques par les plantes. On a longtemps soutenu que l'amidon était le premier produit visible de l'assimilation des cellules des plantes. Il faut, à ce sujet, lire l'œuvre classique : la *Physiologie végétale* de Sachs, dont les études ont beaucoup contribué à établir les vues précédentes.

A priori, il semble peut-être singulier que l'amidon soit le produit intermédiaire invariable de la formation des tissus permanents des plantes. Les récentes recherches de Horace Brown et G. H. Morris (*J. Chem. Soc.*, 1893, 604) ont jeté quelque doute sur les conclusions au point de vue expérimental antérieur. A nouveau, nous recommandons l'ouvrage de ces auteurs, non seulement pour les résultats décrits et obtenus, mais encore pour leur excellent plan de recherches.

Nous allons donner quelques-unes des conclusions. « Il est vrai, comme l'a montré Sachs, que l'amidon est le premier produit *visible* de l'assimilation ; cependant il n'est pas douteux (comme d'ailleurs Sachs lui-même le prévoyait) qu'entre les substances inorganiques qui entrent dans le premier procédé chimique d'assimilation et l'amidon, il y ait toute une série de substances de la classe du sucre et que c'est avec les derniers membres de cette série que les chloroplastes élaborent leur amidon dans les conditions normales. C'est en partant d'un sucre antécédent que les chloroplastes, dans les conditione naturelles d'assimilation aussi bien que dans les conditions artificielles de nutrition avec des solutions de sucres, produisent l'amidon qu'ils renferment. »

Des observations sur la sécrétion de la diastase par les feuilles des plantes à fleurs, sur les variations de l'activité diastasique avec les conditions d'assimilation et les relations de la diastase à l'amidon et aux sucres (y compris le maltose) présents dans les feuilles, amènent aux importantes conclusions suivantes que nous donnons *in extenso* d'après l'original.

« Il nous paraît que l'ensemble des résultats s'oppose à l'idée que le dextrose ou le lévulose soit le premier sucre formé par l'assimilation et tend à la conclusion quelque peu inattendue et, en tous cas, certaine pour les feuilles du *Tropæolum*, que le *sucre de canne* est le premier sucre assimilé. Tout porte à croire que le sucre de canne... fonctionne d'abord comme réserve temporaire et s'accumule dans la sève cellulaire du parenchyme des feuilles, au moment où les procédés d'assimilation sont en pleine vigueur.

Quand le degré de concentration du sucre de canne dans la sève et le protoplasma dépasse une certaine limite qui, sans doute, varie avec l'espèce de la plante, les chloroplastes commencent à produire l'amidon qui forme une réserve un peu plus stable et plus permanente que le sucre de canne et qui est utilisée quand le sucre de canne, plus facile à se métaboliser, a été partiellement consommé. »

D'après les expériences de ces auteurs, il semble aussi que le saccharose se transforme en dextrose et lévulose pendant son transport de la feuille à la tige. Cependant, comme le premier est plus rapidement consommé par la respiration, une proportion plus élevée de lévulose entre dans la circulation métabolique générale.

D'autre part, l'amidon passe sous la forme de maltose, mais ceci n'a lieu que dans le cas de privations de la plante, l'amidon ne contribuant à la nutrition que lorsque les carbo-hydrates de faibles poids moléculaires ont été consommés.

Il est certain que ces recherches constituent un pas important vers l'explication du mécanisme des fonctions des cellules des plantes. Quelle est vraiment la façon dont se fait l'élaboration de la substance du tissu végétal : c'est matière à conjecture. Les principaux faits qui se présentent à nous sont : 1° que l'anhydride carbonique se décompose dans les cellules des plantes, tout le carbone étant retenu, tandis qu'une partie de l'oxygène est restitué à l'atmosphère; 2° que cette décomposition a lieu sous l'influence du contenu protoplasmique de la cellule vivante, et bien que l'azote doive être considéré comme essentiel au procédé, la plante forme des substances *non azotées*, immédiates et ultimes; 3° que la source d'énergie qui détermine ces changements est celle des rayons solaires, la portion de radiation solaire la plus efficace étant comprise entre les longueurs d'onde 40/100000e et 70/100000e de millimètre, avec un maximum d'effet correspondant au vert jaune du spectre.

On peut admettre d'une manière générale que CO^2 de l'atmosphère se combine par une synthèse peu stable aux produits protoplasmiques ou chlorophylle (1), pour entrer dans la sphère d'activités spécifiques moléculaires que nous désignons sous le nom de « vitalité ».

(1) Cette opinion a été formulée par E. Fischer, *Berl. Ber.*, 1894, 3231.

Digitized by Google

Constitution de la cellulose.

On pourrait croire qu'il est possible de déduire la formule de constitution de la cellulose type du coton de l'aperçu général précédent de ses propriétés et de ses réactions. Cependant, comme nous l'avons déjà fait ressortir, la synthèse purement chimique d'un composé analogue à la cellulose n'a jamais été tentée; nous sommes donc sans moyens de vérifier l'exactitude d'une formule générale quand elle ne servirait que comme expression sommaire de la relation et des fonctions de ses groupes constituants.

Mais bien que toute formule n'ait qu'une valeur spéculative, elle peut servir de guide dans l'avenir et résumer les réactions qui jettent un jour direct sur la fonction de la molécule envisagée dans son ensemble et de celle de ses groupes constituants.

1° La résolution par l'acide sulfurique et l'hydrolyse subséquente des éthers formés dans la réaction en carbo-hydrate — c'est-à-dire en molécules de dextrose — nous permet de dire que la cellulose est un agrégat anhydre des groupes aldosiques ou cétoniques $C^6H^{12}O^6$.

2° La résolution partielle sous l'action de l'acide chlorhydrique, accompagnée de la mise en liberté de groupes CO.

Dans la cellulose, les groupes carbonyl se sont supprimés, c'est-à-dire — ou ils existent en combinaison comme dans les acétols — ou ils sont susceptibles d'une forme alternative, le carbonyl devenant dihydroxyl.

3° Résolution complète immédiate, par fusion avec les hydrates alcalins, en hydrogène et acides carbonique, oxalique et acétique.

La quantité de ce dernier, tendant vers un maximum de 30-35 %, indique que le groupement $CO\text{-}CH^2$ est un élément important de la constitution des unités cellulosiques.

4° *Caractères négatifs.* — Ce sont : *a*) ceux qui caractérisent généralement les composés *saturés*, parmi lesquels on doit classer la cellulose; *b*) résistance à l'hydrolyse alcaline; *c*) résistance aux actions oxydantes jusqu'à une certaine limite d'intensité; *d*) résistance à l'acétylation, qui exige soit une température très élevée, soit la présence d'un agent auxiliaire ($ZnCl^2$) pour déterminer les réactions de ses groupes OH avec l'oxyde acide.

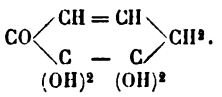
5° *Réactions synthétiques.* — Les mieux définies sont celles qui donnent naissance aux éthers composés : nitrates, acétates, benzoates. Le nitrate le plus élevé que l'on ait obtenu semble être le trinitrate (l'hexanitrate avec la formule en C^{12}), l'acétate le plus élevé le tétracétate (formule en C^6). On a obtenu un dérivé acétylé plus élevé, mais il n'est pas douteux que c'est le résultat d'une résolution moléculaire (hydrolyse). La conclusion à tirer de la relation des éthers composés à la molécule mère est que, des cinq atomes d'O dans la formule $C^6H^{10}O^5$, quatre réagissent comme oxygènes OH, avec conservation de la configuration primitive de la molécule.

La réaction du thiocarbonate explique de même les fonctions de ces groupes OH et la résistance de la molécule à l'hydrolyse.

Elle fournit une nouvelle preuve de la différence entre les celluloses et l'amidon, comme type de configuration moléculaire; l'amidon ne donne aucune indication définie par cette réaction et, de plus, contrairement à la cellulose, elle est éminemment susceptible de s'hydrolyser.

Pour résumer les points les plus importants pour la constitution de la cellulose, nous pouvons la considérer comme conservant certains des caractères généraux des carbo-hydrates plus simples dont la constitution est bien établie, mais elle se différencie par une configuration moléculaire spéciale d'où résulte la suppression d'activité de certains groupes constituants et qui confère d'autre part une plus grande activité dans des directions différentes. Dans cette configuration moléculaire, nous avons d'abord à résoudre la question du mode d'arrangement du carbone et des atomes d'hydrogène qui l'accompagnent dans les groupes uni-moléculaires, et pour les raisons données on peut en considérer les dimensions comme égales à C^6; ensuite vient le groupement de ces unités en agrégat que l'on peut regarder comme représentant la vraie molécule de la cellulose. Ensuite viennent les modifications de structure auxquelles se relie la disposition des atomes d'O.

En ce qui concerne la configuration du carbone, les preuves sont plutôt indirectes que déterminables par les propriétés de la cellulose elle-même. Il s'agit de choisir entre une chaîne ouverte ou une formule cyclique. Les raisons suivantes sont en faveur de cette dernière : 1° la différence générale que présente la cellulose, eu égard à la stabilité, indique une formule cyclique, se distinguant de la formule en chaîne, suivant laquelle on représente les hexoses; 2° la formation d'acétate de cellulose de composition $C^6H^6O(OAc)^4$, dans lequel il n'y a que $2n$ valences de carbone, saturées par combinaison extérieure; 3° les transformations simples et multiples de la cellulose — dans le règne végétal — en composés cétoniques, hexéniques et benzéniques. Le procédé de lignification des cellules des plantes est caractérisé par la formation de groupes de la forme générale :



qui restent intimement associés avec la cellulose de la cellule ou de la fibre en combinaison, par conséquent comme une cellulose composée (lignocellulose, voy. plus loin). Ces celluloses dérivées présentent une conformité générale la rapprochant de la molécule mère, c'est-à-dire (en dehors et en sus des propriétés et réactions

Digitized by Google

spéciales venant de ce noyau hexénique) tous les caractères de la cellulose propre.

Bien que le noyau hexénique se rencontre dans les composés qui jouent un rôle dans les fonctions organiques des cellules des plantes, il n'en est pas de même du noyau benzénique même.

Il est vrai que l'on rencontre en abondance des composés aromatiques dans les plantes, mais lorsqu'ils apparaissent, c'est sous la forme non organisée, c'est-à-dire que ce sont des produits d'excrétion de métabolisme. Il semble en être de même pour la série du terpène.

On peut ajouter ici que les matières premières — hydrocarbures, etc. — que consomme la vaste industrie moderne des produits aromatiques, sont dérivées des produits de distillation de la houille et que, par conséquent, on peut leur attribuer une origine cellulosique.

Le groupe de la cellulose.

Jusqu'ici nous nous sommes principalement occupé d'un seul membre de la classe si nombreuse des constituants des plantes compris sous le nom de cellulose. Bien que les propriétés et les caractères de la cellulose de coton la font considérer comme cellulose type, elle présente avec les autres constituants des tissus des différences sensibles, conformes aux variations fonctionnelles.

Les celluloses du règne végétal, en tant qu'étudiées au point de vue de leur constitution chimique, peuvent se grouper comme suit :

a) Celles dont la résistance à l'action hydrolytique est maximale et qui ne contiennent pas de groupes CO actifs.

b) Celles de résistance moindre à l'hydrolyse et renfermant des groupe CO actifs.

c) Celles de résistance très faible à l'hydrolyse, c'est-à-dire plus ou moins solubles dans les solutions alcalines et facilement décomposées par les acides, avec formation de carbohydrates de poids moléculaires inférieurs.

Groupe A. — A la cellulose type du coton, qui est un poil séminal, on peut ajouter les celluloses fibreuses suivantes qui constituent le liber de certaines plantes exogènes annuelles à fleurs ; se sont les celluloses du *lin* (*Linum usit.*), du *chanvre* (*Canabis sativa*), du *China-grass* (*ramie*) (*Rhen* et *Bœmeria*), et d'autres moins connues : *Marsdenia tenacissima*, *Calotropis* gigantesque, *Chanvre* dit *Sunn* (*Crotalaria junica*).

Comme dans le cas du coton, nous considérons les celluloses de ces fibres sous la forme de résidus blanchis et purifiés, résultant du traitement plus ou moins énergique des substances brutes par les alcalis et les oxydants. Dans les laboratoires, les méthodes usuelles employées pour purifier les celluloses consistent en : 1° Hydrolyse alcaline, c'est-à-dire, traitement par des solutions bouillantes d'hydrate, de carbonate ou de sulfite de soude ; 2° En une exposition au chlore gazeux ou à l'eau de brome ; ou si l'oxydation seule est suffisante pour déplacer les « impuretés », à des solutions d'hypochlorites ou de permanganates (dans ce dernier cas, on termine par un traitement à l'acide sulfureux pour déplacer MnO^2 déposé sur la fibre) ; 3° Répétition de 1° pour déplacer les produits rendus solubles par 2°.

On trouve des détails sur ces matières fibreuses brutes dans *Encyclopedia Industrial Arts* de Spon ; *Die Pflanzenfaser*, de Hugo Müller (A. W. Hofmann, *Bericht*, Brunswick, 1877) ; *Report on Indian Fibres and Fibrous Substances*, de Cross, Bevan et King (Spon, Londres, 1887) ; et dans *Chemische Technologie d. Gespinnstfasern* de O. N. Witt (Brunswick, 1888).

Nous avons déjà fait remarquer que ces celluloses se présentent en mélange ou combinaison avec d'autres substances que l'on range souvent ensemble sous le terme de *non-cellulose*, la cellulose et la non-cellulose se séparant généralement ensemble de la plante et constituant la « fibre brute ». Donc la fibre brute est d'ordinaire une *cellulose composée*, bien que souvent d'un ordre inférieur. Un bon exemple est présenté par le lin du commerce. Le lin se compose de fibre pure, qui est une cellulose composée, et d'un peu des tissus avec lesquels elle est en contact dans la tige. On se débarrasse de ces composants accidentels, d'abord par le procédé du battage et broyage, puis ensuite par l'action du séranqoir qui amène la fibre dans un état propre au tordage et au procédé du filage proprement dit. Mais les filés retiennent encore des résidus de cellules extérieures et de bois qui doivent être décomposés ou transformés en cellulose par le procédé du blanchiment. C'est le premier résidu qui présente le plus de difficultés aux blanchisseurs de lin. Il résulte de l'association intime de la fibre avec l'épiderme de la tige que le lin, tel qu'on le trouve sur le marché, contient une grande quantité de composés huileux (3 à 5 %) solubles dans certains dissolvants. On peut les séparer par le fonctionnement en (*a*), alcool cérylique et dérivés (éthers) et (*b*) en un mélange de corps gras de caractère cétonique.

Pour une étude plus détaillée de ces constituants du lin, voir Hodges, *Proc. R. J. Acad.*, **3**, 460 ; et Cross et Bevan, *J. Chem. Soc.*, **57**, 196.

Ces composés gras jouent un grand rôle dans le procédé ordinaire du filage du lin, et l'insuccès de nombreux procédés artificiels de « rouissage » du lin trouve son explication dans la quantité insuffisante de ces constituants dans la fibre obtenue. Ces huiles et cires se séparent lors de la décomposition des celluloses cuticulaires, soit pendant le rouissage, soit dans le procédé du blanchiment. Leur élimination nécessite le traitement compliqué par lequel le « blanc de lin de Belfast » se prépare.

Ces constituants sont des impuretés accidentelles, la fibre libérienne elle-même étant une pectocellulose facilement saponifiée par les alcalis en cellulose et composé pectique soluble. Quoique la perte de poids considérable qu'éprouvent les tissus de lin (20-30 %) ait principalement lieu au moment du traitement alcalin, les principales difficultés se présentent dans la décomposition des corps plus résistants, venant de l'épiderme et y compris la chlorophylle.

Les celluloses de ce groupe ainsi purifiées peuvent être considérées comme chimiquement identiques à la cellulose du coton, puisque au-

Digitized by Google

cune expérience ne peut les différencier. Il faut noter, cependant, que les différents membres du groupe présentent des caractères morphologiques distincts et diffèrent aussi par certaines propriétés extérieures comme le lustre et le « toucher ». Ces propriétés sont en partie en relation avec les différences de structure intime mais correspondent sans doute à ees substances différentes. Jusqu'ici, cependant, nous n'avons aucune connaissance sur la constitution immédiate de ces substances, et par conséquent nous ne pouvons rien dire sur les causes des différences de ce genre.

D'un autre côté, l'identité essentielle de ces celluloses en ce qui concerne leur composition finale se déduit des propriétés et réactions suivantes :

1° La résistance à l'hydrolyse et à l'oxydation et d'autres caractères négatifs, indiquant des groupes CO et OH peu réactibles.

2° Leurs relations avec les principaux dissolvants décrits, y compris la réaction du thiocarbonate.

3° La formation d'éthers composés : nitrates, acétates, benzoates.

Dans la pratique, il suffit d'examiner la cellulose au point de vue de la composition centésimale et sa résistance à l'hydrolyse ; la manière dont elle se comporte avec les dissolvants et ses réactions avec l'acide sulfurique (dissolution sans que le produit noicisse) et avec le mélange nitrant (H^2SO^4 et HNO^3) ; la nitration procède sans oxydation et doit donner un rendement élevé de nitrate, 160-180 °/₀ suivant les conditions. (*A suivre.*)

NOTE SUR LA FERMENTATION DE L'INDIGO

Par M. M. NICOLLE:

Deux travaux parus dans ces derniers temps démontrent que la formation de l'indigo peut résulter — et résulte sans doute le plus souvent — d'une action diastasique d'ordre purement chimique.

M. Molisch (Acad. des sciences de Vienne), qui a eu l'occasion d'étudier la préparation de l'indigo à Java, affirme que la fermentation (microbienne) ne joue aucun rôle. Après 6 à 8 heures, les feuilles d'*Indigofera* ont déjà cédé la plus grande partie de leur principe colorant au liquide des bassins où elles sont accumulées.

M. Baudréat (1) (Soc. de biologie) a étudié l'*Isatis alpina*, qui contient de l'indican en quantité notable. Les feuilles, mises en macération dans l'eau additionnée d'un antiseptique (chloroforme, essence de moutarde), fournissent de l'indigo après 45 minutes, si l'on a soin d'agiter le liquide. Ici les bactéries ne sauraient évidemment intervenir. La mise en liberté du pigment résulte de l'action de deux diastases contenues dans les feuilles; l'une hydratante, qui dédouble l'indican en indiglucine et en indigo blanc, l'autre oxydante, qui transforme ce dernier en indigo bleu, si le milieu est alcalin. Ces deux diastases, comme les ferments chimiques de même ordre, sont détruites par une température quelque peu élevée.

Les recherches précédentes diminuent évidemment la portée des idées de M. Alvarez, mais elles ne sauraient atteindre ses expériences. Au contraire, nous comprenons bien mieux celles-ci à l'heure actuelle. En préparant une décoction stérilisée (à 115°) de feuilles d'*Indigofera*, M. Alvarez détruit les deux diastases actives. La décoction ne peut donc subir désormais d'elle-même aucune modification.

Si les bactéries indigogènes ensemencées dans cette décoction y produisent de l'indigo bleu, c'est évidemment parce qu'elles agissent dans le même sens que les deux diastases de M. Baudréat. Elles engendrent sans doute des ferments analogues. On sait en effet aujourd'hui que la sécrétion des enzymes constitue une des fonctions les plus importantes des microbes.

Nous nous proposons de revenir plus tard sur ce dernier sujet, intimement lié à l'histoire des fermentations, et, par conséquent, d'une grande importance au point de vue industriel.

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1899, p. 28.

SUR LES EXTRAITS DE CAMPÊCHE

Par M. ZUBELEN (1).

C'est M. le professeur von Cochenchausen, qui, le premier, livra à la publicité un travail sur les différences d'oxydation qui se produisent entre l'hématoxyline et l'hématéine dans le bain de teinture ou par suite du mordançage. A la suite de ces travaux, MM. Gulden et Cie publièrent un petit livre-réclame sur la manière de teindre la laine, en employant, selon le cas, un mordant oxydant ou non, et, comme conclusion, conseillèrent aux teinturiers d'employer des extraits appropriés à leurs mordants.

Tous ceux qui emploient des extraits ne devraient acheter, autant que possible, que des extraits purs, et, une fois leurs recettes adaptées à ce produit, ils n'auraient plus les ennuis répétés des parties manquées. Le consommateur et l'extracteur ne pourraient, pour beaucoup de raisons, que gagner à cette manière de faire. Il est cependant plus que difficile de réagir contre cet ordre d'idées pour des causes bien nombreuses.

Puisqu'il en est ainsi, il faudrait arriver à ce que ceux qui veulent faire usage d'un extrait, fût-il pur ou non, puissent se rendre assez facilement compte de la valeur de l'extrait qu'ils achètent et des services qu'il peut leur rendre. On cherche, depuis

(1) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1893, p.

Digitized by Google

longtemps, des *méthodes de dosage* du colorant contenu dans un extrait de campêche, et on peut croire que la question n'est pas près d'être résolue d'une manière pratique. Il y a presque impossibilité matérielle de doser analytiquement les colorants des extraits de campêche, parce qu'on peut se trouver, à chaque instant, en présence de toute espèce de coupages connus et inconnus, nous amenant de toutes parts de nouvelles difficultés.

La manière d'extraire l'hématoxyline et l'hématéine au moyen de l'éther n'est pas pratique, les autres méthodes proposées, comme, par exemple, celles de la colorimétrie ou des pesées, donnent toutes des résultats inexacts. Il ne nous reste donc en ce moment pour l'industrie, après tant d'années de recherches, que la teinture, et celle-ci, appliquée rationnellement, permettra toujours de se faire, surtout avec un peu d'habitude, une idée exacte de la valeur d'un extrait, en admettant toutefois que l'on puisse se baser sur un type fait avec un bon bois et ne contenant, autant que possible, que de l'hématoxyline. D'autre part, le consommateur doit pouvoir s'éclairer, non seulement sur la quantité de colorant que contient un extrait, mais encore, ce qui est le plus important, sur l'état de ce colorant, et souvent aussi sur la nature du coupage auquel il a été soumis.

Dans cette Note, je me permets de vous soumettre la méthode d'après laquelle j'ai travaillé pendant dix ans, dans la maison I.-R. Geigy et Cie, à Bâle, et qui m'a permis d'obtenir les résultats les plus rationnels et les renseignements les plus exacts sur la nature des extraits de campêche. Les principes de cette méthode se rapprochent de ceux publiés par MM. Gulden et Cie, il y a quelque temps, mais en diffèrent dans la manière de faire et renseignent assez clairement sur le pouvoir colorant et la composition des produits en question.

Pour faire ces essais, je me suis servi de solutions d'extraits de campêche, contenant 5 grammes d'extrait à 30° B. par litre d'eau distillée, et ayant les compositions suivantes :

1° (Type) Extrait 30° B. fait avec un bon bois et contenant le colorant pour ainsi dire totalement sous la forme d'hématoxyline.

2° Extrait 30° B. contenant presque entièrement de l'hématéine.

3° Extrait 30° B. contenant moitié hématoxyline et moitié hématéine.

4° Extrait 30° B. même que 1°, et coupé de 20 °/₀ de matières tannantes (sumac).

5° Extrait 30° B même que 1°, et contenant 1/2 °/₀ de carbonate de chaux.

Les extraits employés pour faire les teintures ont été choisis comme étant les plus probants, car il n'était guère possible de faire la démonstration avec toutes les qualités d'extraits; ceux coupés de substances inertes en teinture présentent moins d'intérêt et se reconnaissent facilement en teinture. Cependant, l'on pourrait avoir affaire à un extrait pur et qui paraîtrait coupé ; ce serait alors un extrait fait avec des bois de qualité médiocre. Ces extraits sont généralement aussi chers que les bons, car les bois bon marché sont de rendement faible.

Essai A. — On teint sur laine en mordançant :

Laine.....	100 gr.
Bichromate de potasse..	3 —
Acide tartrique.....	3 —

J'adopte de préférence ces proportions pour avoir une laine possédant encore une action un peu oxydante et donnant, en teinture, une belle nuance moyenne.

On teint, avec 40 centimètres cubes, des solutions d'extraits préparées plus haut à 400 centimètres cubes d'eau distillée, une heure et demie au bain-marie. La quantité de colorant employée correspond à 7 °/₀ d'extrait 30° B. du poids de la laine; il vaut mieux prendre cette proportion un peu plus forte, car si on ne prenait que 3 1/2 °/₀ d'extrait 30°, les nuances finales s'égaliseraient beaucoup par suite de l'oxydation que subit le type 1° pendant la teinture, et les différences entre l'hématoxyline et l'hématéine ne seraient pas assez marquées.

L'on obtient ainsi, pour le type 1°, la nuance bleuâtre caractéristique de l'hématoxyline ; pour le n° 2, une nuance bien plus foncée que 1°, se rapprochant du noir et indiquant l'hématéine; 3° contenant 1/2 hématoxyline, 1/2 hématine, se trouve, comme intensité, entre 1° et 2°; 4° est plus faible que 2°, 3° et 1°, par suite du coupage qui n'est d'aucune utilité. Il en serait de même pour d'autres extraits *non oxydés* et *coupés de substances inertes*. 5° est aussi plus foncé que le type, par suite de l'action oxydante du sel de chaux. Tout le monde connaît l'action des sels calcaires sur les extraits, et si on ne les rencontre pas plus, c'est uniquement parce que leur présence est révélée par la coloration de l'extrait. Ces teintures nous montrent qu'en travaillant ainsi, les extraits oxydés seront toujours plus foncés que les extraits purs, et ceux-ci plus foncés que les extraits coupés.

Cependant, il pourrait se faire qu'un extrait soit, à peu de chose près, égal au type et qu'il ait néanmoins subi un coupage de 20 ou 30 °/₀; ce serait le cas d'un extrait oxydé coupé. Les essais B et C nous renseignent exactement sur ce point.

Essai B. — La laine est mordancée au bouillant pendant deux heures et avec le moins d'eau possible, sans cependant que la laine soit en contact avec l'air, avec les proportions suivantes :

Laine.....	100 gr.
Alun.....	10 —
Bichromate de potasse..	2,5 —
Sulfate de cuivre.....	2,5 —
Acide tartrique.....	2,5 —

La laine bien lavée est teinte comme plus haut, en ne prenant que 3 °/₀ d'extrait 30° du poids de la laine. Les échantillons nous montrent que : 1°, qui ne contient que de l'hématoxyline, est le meilleur; 2°, qui ne contient que de l'hématéine, au lieu d'être bien plus foncé que 1°, comme dans l'essai A, est devenu plus clair, de même que 3° et 5° ; 4° est toujours plus faible que 1°, par suite du coupage. Dans le cas cité plus haut de l'extrait oxydé et coupé, et qui s'est trouvé égal à 1° dans l'essai A, la différence entre l'intensité colorante d'un tel extrait et le type se prononcera bien plus qu'entre 1° et 2°, et on sera également renseigné sur sa valeur.

On adoptera donc, si l'on veut avoir un extrait non oxydé, comme le plus approprié, celui qui, dans les essais A et B, se comporte comme le type (hématoxyline), et si tous les extraits essayés comparativement au type sont plus faibles, on choisira celui qui s'en rapproche le plus sous le rapport du degré d'oxydation. On saura alors que l'extrait choisi ne contient que de l'hématoxyline et qu'une recette à action oxydante donnera le meilleur résultat en teinture. Si l'on veut de préférence choisir un extrait oxydé, l'on pourra prendre celui qui est le plus foncé

Digitized by Google

dans l'essai A. Il est évident que ces essais ne serviront pas uniquement à choisir un extrait pour laine, mais aussi pour coton ou soie. Je ne partage pas la manière de voir qui n'attribue que peu d'importance à la composition et à l'état d'oxydation de l'extrait pour la teinture du coton. Il est tout aussi important pour le teinturier sur coton d'avoir un extrait approprié à ses recettes que pour le teinturier sur laine. La teinture du coton demande, avec les recettes usitées, plus de temps que celle de la laine, et il se produit déjà par ce fait une oxydation dans le bain de teinture.

D'autre part, l'emploi des sels de fer et de cuivre, du carbonate de soude et du bichromate de potasse produit une oxydation pendant toute la durée de l'opération, et il n'est pas du tout indifférent d'employer un extrait à hématoxyline ou à hématéine. Les proportions de sels minéraux calculées pour des extraits purs peuvent donner des noirs roux dès qu'on emploie des extraits oxydés. On peut se rendre compte de l'importance du degré d'oxydation d'un extrait de campêche en teignant un échantillon avec un extrait à hématoxyline et un autre échantillon avec un extrait à hématéine, en passant les deux dans un mélange de sulfate de fer et de sulfate de cuivre; avant la fin de la teinture, le second est presque noir quand le premier ne commence qu'à s'oxyder.

Essai C. — Cet essai, qui peut se faire en même temps que les deux premiers, nous renseigne aussi exactement et même mieux sur la nature des extraits de campêche que les teintures sur laine.

Les écheveaux ont été teints :

N° 6	comme	1° des essais A et B.
7	—	2° de A.
8	—	2° coupé de 20 % d'eau.
9	—	4° des essais A et B.
10	—	4° plus la quantité de carbonate de chaux nécessaire à la neutralisation du tannin.
11	—	5° de A et B.

On prend les écheveaux de 8 grammes chacun, bien lavés à l'eau bouillante et on les passe dans une solution de campêche formée de 300 centimètres cubes d'eau distillée et 100 centimètres cubes des solutions d'extraits indiquées plus haut, on chauffe environ à 60-70° C., plonge ensuite les écheveaux dans le bain une ou deux heures, en laissant revenir à la température ordinaire, puis on les tord bien et les passe ensuite, après les avoir bien ouverts, 4 à 5 minutes dans un bain contenant 3 % de sulfate de cuivre du poids du coton.

Les échantillons nous montrent : dans le n° 6 la nuance grise obtenue avec le type peu oxydé, c'est-à dire avec l'hématoxyline; dans le n° 7, contenant de l'hématéine, la nuance la plus foncée. De même, tous les campêches oxydés, fussent-ils même fortement coupés, donneront un gris plus foncé, et plus bleu que le n° 1 ; le n° 8, coupé de 20 %, un gris encore très foncé; le n° 9 une nuance maigre, le campêche tirant assez mal sur coton en présence des matières tannantes acides; l'échantillon n° 10, dans lequel le tannin a été préalablement neutralisé par du carbonate de chaux, est un peu plus foncé que le n° 9, mais toujours encore au-dessous du type, par suite du coupage; le n° 11 est plus foncé que le type, par suite de l'oxydation dans le bain, mais toujours plus clair que les nos 7 et 8. Tout extrait contenant de l'hématéine sera reconnu du premier coup par cette méthode, et plus l'extrait sera oxydé, plus la nuance bleue sera prononcée. Les extraits contenant des matières tannantes se reconnaîtront d'ailleurs toujours à leur nuance grise spéciale et légèrement rougeâtre. Dans cet essai C, on pourrait aussi teindre un peu plus foncé, la différence resterait la même.

Il n'est pas à conseiller de se servir des bandes imprimées en mordants de fer, chrome et alumine, pour faire des essais d'extraits de campêche : les résultats sont beaucoup trop influencés par l'oxydation qui se produit pendant la teinture.

En comparant les résultats de ces trois essais, on pourra facilement se rendre compte de la nature des extraits auxquels l'on a affaire, et faire un choix convenable. Avec un peu d'habitude, l'on ne peut presque pas faire fausse route.

En résumé, il faut, en faisant le choix d'un extrait, se rendre compte de l'état d'oxydation des échantillons soumis, et, suivant que la recette pour laquelle il doit servir est oxydante ou non, on s'arrêtera à un extrait à hématoxyline ou à hématéine. Cependant, il sera toujours plus facile de se baser sur des extraits à hématoxyline, qui sont presque toujours des produits plus réguliers que les oxydés.

Les extraits, quels qu'ils soient, reconnus purs par les méthodes indiquées plus haut, sont toujours les moins chers.

NOUVELLES COULEURS

Sels-couleurs W (*Kalle et Cie*).

(*Éch. nos 13 à 18.*)

La maison Kalle vient de lancer une série de sels-couleurs, mélanges de composés phénoliques avec des sels métalliques et de l'acide tartrique, qui sont destinés surtout à l'impression sur coton; en voici la liste :

Sels pour vert BW et GW, sel pour jaune W, sel pour brun W, sels pour noir BW et GW.

Pâte d'impression. — On mélange les sels-couleurs avec l'épaississant jusqu'à dissolution complète.

Faire bouillir et ajouter le sel-couleur.

Bain de foulardage. — L'eau d'adragante est diluée avec de l'eau, puis on y ajoute le colorant.

Le tissu de coton imprimé ou foulardé est séché à 60°-80°, mais il faut éviter une action trop prolongée de la chaleur, puis on passe au large dans le bain de développement.

Bain de développement :

Nitrate de soude	50 gr.
Sel marin	180 —

par litre d'eau, la température étant maintenue à 75°-80°.

Après développement, on passe immédiatement au Mather-Platt, vaporise pendant 5 minutes, lave, savonne; à la rigueur, on peut se passer de Mather-Platt, cependant les sels pour

Digitized by Google

vert donnent des nuances plus foncées par un vaporisage ultérieur, Il est à remarquer aussi que le colorant qui reste dans le bain de développement ne salit pas le blanc du tissu; par conséquent, on pourra se servir du même bain de nitrite jusqu'à ce qu'il soit épuisé complètement.

Ce procédé fait l'objet du brevet français 275705 (*R. G. M. C.*, **2**, **1898**, p. 399); les dérivés nitroso qui résultent de l'action de l'acide nitreux sur les composés phénoliques comme la résorcine, les naphtols ou le dioxynaphtalène (**2.7.**), se combinent à l'état naissant avec les sels métalliques pour former les laques correspondantes. Du reste, ces dérivés nitrosés se trouvent dans le commerce comme tels : gambine, dioxine, vert solide, chlorine, vert russe, etc.; dans les sels de Kalle, ils sont mélangés aux sels métalliques nécessaires et à un acide organique; ainsi :

Les sels pour vert renferment : résorcine, sulfate ferreux, acide tartrique.
Le sel pour jaune W : résorcine, sulfate de nickel, acide tartrique.
Le sel pour brun W : résorcine, sulfate de cobalt, acide tartrique.
Les sels pour noir : **2-7** dioxynaphtalène, sulfate ferreux, acide tartrique.

Les sels pour noir donnent des résultats très satisfaisants ; quant aux autres (surtout le sel pour jaune), il est difficile d'arriver à un fond blanc parfaitement pur. Même observation par rapport à la solidité au lavage; la résistance à la lumière et aux alcalis est bonne ; la solidité aux acides répond aux besoins courants.

Voici comment ont été fabriqués les échantillons **13** à **16** :

Échantillon n° 16. — Imprimer :

80 gr. sel pour vert.
100 — amidon.
150 — eau adragante 1 : 10.
670 — eau.

sécher et foularder avec :

50 gr. nitrite.
120 — sel de cuisine.
250 — british gum.
580 — eau.

Après séchage, vaporiser sans pression pendant 2′ au Mather-Platt, laver ensuite et savonner.

Échantillon n° 15. — Foularder le tissu avec du bleu naphtamine 5B. (0,25 gr. par litre) et imprimer avec les deux pâtes suivantes, l'une à côté de l'autre :

I. *Enlevage blanc :*

330 gr. british gum.
250 — sel d'étain.
30 — acétate de soude.
40 — acide tartrique.
350 — eau.

II. *Sel pour noir :*

130 gr. sel pour noir GW.
120 — amidon.
250 — eau adragante 1 : 10.
400 — eau.

Pour ronger suffisamment le fond bleu, vaporiser après séchage 1′ au Mather-Platt, et ensuite, pour développer le noir, passer en un bain de nitrite chauffé à 75° C., composé comme suit :

50 gr. nitrite.
180 — sel de cuisine.
1 litre eau.

finalement laver.

Échantillon n° 14. — La réserve blanche s'obtient le mieux avec de la soude caustique et de l'acide tartrique; la réserve jaune de l'échantillon a été obtenue comme suit :

Cuire ensemble :

200 gr. acétate de plomb.
280 — british gum.
490 — eau.
20 — acide acétique 50 %.

et après refroidissement ajouter :

10 gr. nitrite.

Après impression de cette réserve jaune, foularder avec :

70 gr. sel pour brun W.
950 — épaississant d'amidon-adragante.

Sécher et passer par un bain développateur à 75° C., contenant, outre les quantités de nitrite et de sel de cuisine indiquées ci-dessus, 2 % de bichromate; après passage, laver et savonner.

L'*échantillon n° 13* est une application des sels-couleur à la mi-soie avec enlevage; le tissu est foulardé avec le sel-couleur; on développe par un passage en nitrite, lave, sèche et ronge suivant la manière connue. Le bain de foulardage a été préparé comme suit :

30 gr. sel pour jaune W.
200 — eau adragante 1 : 10.
770 — eau.

On a ensuite imprimé la couleur rongeante suivante :

100 gr. amidon.
150 — eau adragante 1 : 10.
15 — safranine AG extra.
100 — sel d'étain.
30 — acétate de soude.
605 — eau.

Sécher après impression, vaporiser pendant 5 minutes sans pression et laver.

Jaune au chrome G (*Bayer*).
(*Éch. n° 18.*)

La nuance du jaune au chrome G est un peu plus jaunâtre que celle du jaune au chrome D de la même maison ; de plus, la nouvelle marque est meilleur marché.

Elle est destinée en premier lieu à l'impression sur laine, à la teinture de la laine en pièce (éch. n° 18) ou en filés, et à l'impression Vigoureux.

La laine est mordancée préalablement au chrome, puis on teint en présence d'acide acétique ; la solidité à la lumière, au foulon, la

Digitized by Google

résistance aux alcalis et aux acides sont bonnes.

Le jaune au chrome G donne sur soie mordancée au chlorure de chaux des teintures solides à l'eau et au savonnage; l'impression sur coton donne de bons résultats si l'on fixe à l'acétate de chrome, le tissu étant préparé à l'huile ou non; finalement, on passe à la craie puis on savonne. Enfin, pour teindre les tissus de coton, on les foularde d'abord au chrome, on ronge et l'on fixe le jaune au chrome G par teinture ultérieure.

Réactions. — Poudre jaune orangé, difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement soluble dans l'eau chaude qu'elle colore en jaune.

HCl donne un précipité jaune brunâtre, NaOH un précipité rouge orangé.

HCl + $SnCl^2$ donnent d'abord un précipité jaune brunâtre, qui se dissout rapidement dans l'acide en devenant incolore.

H^2SO^4 concentré donne une solution rouge jaunâtre; l'eau y provoque un dépôt jaune brun qui vire au jaune par un excès d'eau.

Peu soluble dans l'alcool.

Benzovert foncé B (*Bayer*).
(*Éch. n° 17.*)

Colorant de benzidine destiné surtout à la teinture du coton, pour les filés aussi bien que pour les tissus, et à l'aide duquel on obtient des nuances vert foncé très bon marché.

Teindre 1 heure au bouillon, avec addition de 10-15 % de sulfate de soude.

La solidité aux alcalis est moindre que celle du benzovert G de la même maison, la solidité aux acides est moyenne; il en est de même de la solidité à la lumière; la solidité au lavage est la même que celle des autres colorants verts dérivant de la benzidine.

Le sel d'étain et la poudre de zinc donnent des enlevages blancs; le traitement ultérieur au sulfate de cuivre des teintures directes n'est pas favorable.

Le benzovert foncé B donne également des résultats très satisfaisants dans la teinture de la mi-laine (éch. n° 17); on teint en bain neutre en présence de sulfate de soude.

Le coton et la laine se teignent uniformément; par des variations appropriées de la température, il est possible d'obtenir des tons plus foncés sur l'une ou l'autre des deux fibres.

Ce vert se prête aussi à la teinture de la soie.

Quant à la laine, en présence de l'acide acétique et du sel marin, elle se teint en nuances vert foncé résistant bien au foulon.

Réactions. — Poudre noir gris, soluble dans l'eau froide, en vert foncé; par HCl : précipité bleu; acide en excès : précipité noir; par NaOH : la solution vire au noir violet; dans H^2SO^4 conc.: solution bleue; par addition d'eau : précipité noir; HCl + $SnCl^2$: précipité bleu, puis noir, qui se dissout lentement à chaud en se décolorant. Alcool : assez soluble, coloration vert bleu.

Noir d'ébène 1718 (*Soc. p. l'Ind. chim.*).
(*Éch. n° 20.*)

Le noir d'ébène 1718 rentre dans la classe des colorants de benzidine; en conséquence, il est destiné en premier lieu à la teinture du coton; la Société le recommande aussi pour la mi-laine (éch. n° 20).

C'est un mélange renfermant un produit brun noir additionné d'une petite quantité d'un colorant bleu.

La teinture du coton a lieu en présence du sulfate de soude et du carbonate de soude; son affinité pour la fibre est moyenne, le pouvoir égalisateur répond aux besoins courants.

On obtient ainsi des nuances noir verdâtre qui se prêtent au diazotage et à la copulation ultérieurs sur la fibre; le β-naphtolate donne un noir bleuâtre, la *m.*-toluylènediamine un noir rougeâtre.

La solidité aux alcalis et à la lumière du noir d'ébène est assez bonne; la solidité aux acides et au lavage est moyenne; cependant, la solidité au lavage des teintures développées est bonne. Mauvaise solidité au chlore.

Dans la teinture de la mi-laine, il arrive facilement que la laine donne des nuances un peu plus foncées que le coton; le noir d'ébène est sans intérêt pour la teinture de la laine.

Les teintures sur soie en bain acide sont solides à l'eau et au lavage.

Les résultats sur mi-soie sont également satisfaisants.

Réactions. — Soluble dans l'eau froide, en bleu noir; par HCl : précipité bleu; par NaOH : précipité bleu noir.

La solution dans H^2SO^4 concentré est bleue, l'eau y provoque un précipité bleu; HCl + $SnCl^2$ donnent d'abord un précipité bleu qui se dissout bientôt en se décolorant.

Insoluble dans l'alcool.

Bleu crésyle brillant 2B (*Leonhardt*).
(*Voy. Éch. n° 89, R. G. M. C.*, 1898.)

C'est un colorant quinone-imine préparé à l'aide du nitrosodiméthyl-*m.*-amino-*p.*-crésol et de la benzyl-*m.*-amino-diméthyl-*p.*-toluidine et caractérisé par sa nuance bleue très pure sur coton mordancé au tannin.

Le mordançage s'effectue avec 10 % de tannin et 3 % d'émétique; il est avantageux en outre d'ajouter de l'alun au bain de teinture (environ 85 gr. pour 45 lit.). On entre à froid, puis on porte à l'ébullition.

La résistance aux alcalis des teintures que l'on obtient ainsi laisse beaucoup à désirer, de même que la solidité aux acides (voy. les réactions); il n'y a que la solidité à l'acide acétique qui soit satisfaisante, l'acide sulfurique dilué détruit le colorant sur la fibre.

La solidité au lavage et à la lumière est suffisante. Le bleu crésyle brillant 2 B est impropre

Digitized by Google

à la teinture de la laine. Sur soie, les nuances sont très pures, mais la solidité au lavage n'est pas bonne.

Dans l'impression sur coton, il faut également ajouter du tannin pour fixer le colorant; les enlevages par oxydation ne donnant pas de bons résultats, il est préférable de teindre les pièces foulardées en tannin et rongées à la soude caustique.

Réactions. — Soluble dans l'eau froide en bleu; par HCl : coloration jaune brunâtre; par NaOH : coloration rouge jaunâtre. Dans H^2SO^4 concentré, la solution est vert jaunâtre; par addition d'eau, elle passe du jaune brunâtre au bleu. Avec $HCl + SnCl^2$: la solution aqueuse est décolorée instantanément.

Soluble dans l'alcool, coloration bleue.

NOIR CARBIDE BO (*Industrie chimique, Bâle*).

C'est un colorant disazoïque substantif destiné particulièrement à la teinture du coton, mais dont la solidité laisse beaucoup à désirer.

On teint en présence du sel marin, le bain de teinture n'est pas épuisé; les teintures obtenues sont d'un noir bleu assez solide à la lumière, peu solide aux acides et aux alcalis, très peu solide au lavage.

Le noir carbide BO ne se prête pas à la teinture de la laine, de la soie et de la mi-soie; sur mi-laine, au contraire, les résultats sont assez satisfaisants.

Si l'on traite les teintures sur coton au bichromate, ou avec la paranitraniline diazotée, on obtient des nuances brunes sans valeur; le résultat est le même après diazotage et copulation sur la fibre.

Le sel d'étain et la poudre de zinc donnent des enlevages blancs; les oxydants détruisent le colorant sur la fibre, sans que le rongeage soit parfait.

Réactions. — Poudre grise soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude qu'elle colore en noir bleu rougeâtre. HCl donne un précipité noir bleu rougeâtre, NaOH une solution rouge bleuâtre.

La solution dans H^2SO^4 concentré est bleue, l'eau produit un précipité noir bleu.

$HCl + SnCl^2$ donnent d'abord un précipité noir-bleu rougeâtre qui se décolore lentement en se dissolvant dans l'acide.

Insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

La marque RI du noir carbide (*éch. n° 19*) paraît avoir des propriétés meilleures que la précédente.

REVUE DES JOURNAUX

FILS ET TISSUS

HUMIDITÉ DANS LES TISSUS (*Manchester City News*). — Dans un des derniers meetings de la Chambre de commerce de Manchester, M. Reuben Spencer s'élève contre l'usage de charger certains genres de tissus de coton, de laine et même de soie, avec des solutions de sulfate de zinc et de magnésie, dans le but d'augmenter leur poids. On peut ainsi faire absorber au tissu 15 % de son poids sans que cela paraisse. On saisit facilement le danger de porter ces tissus humides (eau de cristallisation des sulfates); — il est vrai que ceux-ci ne peuvent donner asile à la vermine.

TOILES A VOILES DE COTON (Imprégnation des), par **EDW. GRUENE** (*Färber-Zeitung*, 1898, p. 325). — Quand on laisse tendues ou roulées à l'état humide les toiles à voiles de coton qui n'ont pas subi au préalable un traitement d'imprégnation, il s'y forme très rapidement des moisissures et par suite des taches qu'il est désormais impossible d'enlever par le lavage ou le savonnage ou un traitement en soude caustique, voire même par un chlorage suivi d'un acidage. Ces accidents ne se produisent toutefois pas si on a soin de faire sécher étendu au grand air et au soleil.

Pour remédier à cet inconvénient, on a proposé l'emploi de sels métalliques, mais l'apprêt provenant du tissage jouant ici un rôle important dans la formation des moisissures, il est de toute nécessité de l'éliminer tout d'abord. Dans ce but, on traitera au bouillon à la soude caustique, au silicate de soude ou mieux encore au malt. Ce dernier traitement est réservé de préférence aux toiles fines. Pour la marchandise ordinaire, on passe en soude ou silicate. Ces passages se font au jigger. Pour le maltage, on imprègne en malt à 10 gr. par litre d'eau, laisse 6 heures enroulé, rince à froid (8 tours) en acide chlorhydrique à 1/4° B. et lave à fond au large jusqu'à ce que toute trace d'acide soit éliminée, puis sans exprimer on sèche à l'air. Le séchage au tambour n'est pas à employer, car il faudrait dans ce cas exprimer auparavant les pièces, ce qui leur ferait perdre leur toucher et leur aspect.

Dans le cas du traitement à la soude caustique, on prend 200 grammes de soude caustique à 77 % pour 150 litres d'eau, cuit 1 heure, lave et acide à tiède en acide chlorhydrique à 1/2° B., lave à fond et sèche à l'air. Si au lieu de soude caustique on prend le silicate de soude, on emploiera 1500 grammes silicate de soude 66 % pour 150 litres d'eau, cuit 1 heure et procède d'autre part comme dans le cas du passage en soude caustique. L'acidage n'est ici généralement pas nécessaire, surtout qu'il présente en outre des difficultés, l'acide imprégnant difficilement le tissu et son élimination ultérieure exigeant par suite un long lavage.

Après avoir fait subir l'un de ces traitements aux pièces, on peut dès lors procéder à leur imprégnation. On emploie pour cela un foulard à deux rouleaux, dont le supérieur est en métal et l'inférieur en papier. Les toiles y sont passées au large et exprimées avec le moins de pression possible.

Le bain d'imprégnation est préparé en ajoutant à une solution de

30 kilog. d'alun
dans 180 litres d'eau chaude,
12 kilog. 1/2 de pyrolignite de chaux.

On laisse déposer, décante le liquide clair refroidi et amène à 5° B. avec les eaux de lavage. Le bain s'emploie tel quel à une température de 30° C. Les pièces doivent être imprégnées à fond et dans ce but sont passées 2 à 3 fois au foulard, puis séchées à l'air à 40-45° C., en ayant soin de produire une ventilation suffisante pour éliminer les vapeurs d'acide acétique.

On fixe alors en passant 6 fois au jigger en silicate de soude bouillant contenant :

Digitized by Google

500 gr. de silicate de soude 66 0/0
dans 150 litres d'eau.

On nourrit après chaque partie avec 200 grammes, silicate et renouvelle après cinq parties.

Si après un ou deux ans d'emploi on veut renouveler l'imprégnation des voiles, on les met à tremper dans un tonneau rempli de pyrolignite d'alumine à 3° B. Pour les grandes voiles qui exigeraient une trop grande quantité de liquide, on étend le pyrolignite à la brosse et sèche à l'état tendu. Un fixage au silicate est dès lors inutile.

TISSU DE COTON IMPERMÉABLE. — Fabrication, par **EDW. GRUENE** (*Färber-Zeitung*, 1898, p. 360). — Le premier traitement que doit subir la marchandise est un débouillissage que l'on donne au jigger, où passent au large les pièces cousues 3 par 3 (31 kilog. 1/2) dans un bain de

3 kilog. silicate de soude 66 0/0.
150 litres d'eau.

On imprègne 1 heure en bain bouillant, rince à fond, exprime légèrement et sèche à l'étente vers 20° C.

Suit alors l'imprégnation qui, dans ce procédé, repose sur l'emploi d'un savon d'alumine en combinaison avec une solution de caoutchouc para et de cire. Cette opération peut se faire en deux ou en trois bains : si on travaille avec trois bains, le premier consistera en une solution d'acétate d'alumine à 6° B., le second en une solution de silicate de soude et le troisième un bain de savon dans lequel on a délayé une solution de caoutchouc para et de cire fondue; si au contraire on ne veut employer que deux bains, on se servira du premier et du troisième comme dans le cas précédent, supprimant le bain de silicate. Cette dernière manière d'opérer avec deux bains seulement est à préférer, le savon d'alumine formé étant dans ce cas plus épais que lorsque l'alumine a été au préalable fixée sur le tissu par le silicate. Si d'ailleurs on veut donner le passage en silicate, on montera le bain avec

1 kilog. 1/2 silicate de soude 66 0/0.
150 litres d'eau.

Passer 3 à 4 fois à tiède au jigger et sécher à l'étente à 20-25° C. Les traitements antérieur et postérieur à ce passage sont exactement les mêmes que lorsque l'on travaille avec deux bains seulement.

L'acétate d'alumine pour le premier bain se prépare en dissolvant dans

50 litres eau bouillante,
25 kilog. alun pulvérisé et ajoutant
18 — acétate de plomb pulvérisé.

Laisser déposer, décanter, et avec les eaux de lavage mettre à 6° B.

Les pièces sont passées au large au foulard 5 à 6 fois dans cette solution jusqu'à ce qu'elles soient parfaitement imprégnées et on sèche à l'air à 20-25° C.

La solution de caoutchouc et de cire se prépare en découpant en petits morceaux de la grosseur d'un pois 2 kilog. du meilleur caoutchouc para, et mettant à digérer quatre jours avec 10 litres d'essence de térébenthine dans un vase en faïence baigné dans l'eau chaude. On couvre et agite de temps en temps. Au bout de ce temps, on rajoute 10 litres d'essence de térébenthine et laisse de nouveau quatre jours en remuant souvent. On tamise alors la masse visqueuse obtenue successivement à travers deux tamis métalliques, l'un de 25, l'autre de 32 à 36 mailles au cm². Le résidu de caoutchouc non tamisé est repris avec 2 à 3 litres d'essence de térébenthine et on le travaille aussi longtemps que le tout passe à travers les tamis. On rajoute alors à toute la masse 10 litres d'essence de térébenthine et après quelques jours passe à travers un tamis métallique de 60 mailles au cm².

D'autre part, dans une marmite à double fond, on fond 15 kilog. de cire d'abeilles à laquelle on ajoute après fusion 10 litres d'huile de lin cuite et cuit le tout.

Enfin, on dissout à l'ébullition, dans 100 litres d'eau de condensation, chauffée à la vapeur indirecte, 18 kilog. de savon de résine.

On introduit alors dans la masse bouillante de cire et d'huile de lin les 2 kilog. de caoutchouc dissous dans les 32 à 33 litres d'essence de térébenthine et ce mélange lui-même est versé à travers un tamis de crin dans la solution bouillante de savon, puis on met le volume total à 200 litres avec de l'eau de condensation.

Le passage dans ce bain se donne sur un foulard à deux rouleaux dont le supérieur en laiton travaille avec friction sur l'autre rouleau en bois ou en coton. En dessous des rouleaux est une bassine d'environ 25 litres de contenance, pouvant être chauffée par la vapeur indirecte, destinée à recevoir le bain dans lequel entre directement la pièce après avoir passé par un système d'embarrage et un élargisseur à cannelures pour éviter tout pli. Après avoir subi la friction entre les rouleaux, le tissu est alors déposé de l'autre côté de la machine. On sèche à l'étente et repasse une seconde fois au foulard, mais en sens inverse de la première, de façon à donner la friction de l'autre côté. On nourrit le bain qui doit toujours être maintenu très chaud par une addition de 5 à 6 litres de solution fraîche après le passage de chaque pièce.

Si après deux passages les pores des tissus ne sont pas complètement bouchés, on recommence l'opération, c'est-à-dire que l'on redonne deux passages, une fois à droite et une fois à gauche.

SOIE ARTIFICIELLE (Sur une nouvelle), par **E. KNECHT** (*J. of the Soc. of Dyers et Colourists*). — Ce nouveau produit, appelé *soie Vanduara*, vient d'être découvert par M. Adam Millar de Glasgow, et se fabrique dans cette ville. Le produit d'où l'on part est la gélatine; on fait écouler une solution assez concentrée et chaude à travers des orifices étroits. Les filets liquides par suite de l'évaporation de l'eau et du refroidissement commencent aussitôt à se solidifier; on les reçoit sur une bande sans fin d'où on les enroule sur des bobines. Il s'agit de rendre la gélatine insoluble. On a essayé d'ajouter du bichromate de potassium à la solution de gélatine et d'exposer les filaments à la lumière, ce qui les rend insolubles. On a cependant abandonné ce procédé pour un autre, basé sur la découverte de Gegner (1893) : on soumet les filaments à l'action de vapeurs de formaldéhyde pendant quelques heures.

Pour obtenir la soie colorée, on ajoute un colorant à la solution de gélatine; 1/3 0/0 serait suffisant pour obtenir une bonne nuance. La fibre pourrait être produite avec un grand profit (d'environ 9 fr. par k.).

L'apparence de la soie Vanduara est de toute beauté, elle égale celle des meilleures qualités de soie. Elle diffère cependant par un effet scintillant

Digitized by Google

et présente une résistance plus faible que la soie. Plongée dans l'eau, elle se boucle et devient tendre, mais reprend ses qualités après séchage. Elle brûle en donnant l'odeur caractéristique des matières organiques azotées, comme par exemple la corne.

L'invention de Adam Millar peut être regardée comme aussi importante que celle de Chardonnet. Ainsi l'on peut obtenir aujourd'hui des fibres animales (soie Vanduara) et végétales (soie Chardonnet, etc.) de grande beauté, par des moyens artificiels.

TEINTURE

SOLIDITÉ DES COULEURS (Essais sur la), par **J. HERZFELD** (*Journal of the Soc. of Dyers et Col.*, p. 176). — Après quelques généralités et particularités sur ce sujet, l'auteur passe en revue les moyens pratiques pour essayer les colorants sur les tissus. Les indications suivantes nous ont paru intéressantes.

Résistance à la transpiration. — On dispose l'échantillon à éprouver dans une sol. contenant environ 0,2 °/₀ d'ac. acétique, chauffée à la température du corps; on frotte vigoureusement avec la main, puis on sèche sans laver à 25-26° C. entre du papier parchemin; on répète plusieurs fois ce traitement puis compare.

Pour la *résistance à la pluie*, on essaye surtout les tissus de soie destinés à recouvrir les parapluies. On les immerge pour cela dans de l'eau distillée froide avec des filés blancs; ceux-ci ne doivent pas se colorer.

Pour la *résistance à la boue*, on peut asperger le tissu avec un lait de chaux ou une sol. de carbonate de soude (10 °/₀), sécher, brosser et noter le changement.

L'auteur mentionne l'appareil de F. Victor Kallab Offenbach pour la détermination rapide de la solidité à la lumière. La position de l'appareil varie de façon que l'action des rayons solaires concentrés sur une petite surface soit toujours maximum. Enfin, un appareil proposé par le prof. von Perger (de Vienne) concentre la lumière d'un arc électrique, au moyen d'un système de lentilles, sur le tissu teint avec le colorant à essayer.

LAINE. — Sur son chromage, par **W. M. GARDNER** et **T. CARTER** (*J. of the Soc. of Dyers et Col.*, 1898, p. 167). — Cette étude a pour but de déterminer l'influence qu'exerce sur le mordançage la matière gélatineuse dissoute par l'action de l'eau bouillante sur la laine.

La *quantité de « gélatine de laine » extraite* se détermine par évaporation à sec d'eau distillée que l'on a fait bouillir pendant 2 h. en présence de laine lavée à l'eau froide.

50 gr. de laine (10 °/₀ humidité) ont cédé à 1500 c.c. d'eau 0,825 gr., soit 1,65 °/₀ d'une solution analogue à la corne, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Les auteurs ont ensuite examiné des liqueurs de mordançage fraîches, et les mêmes après le passage de 90 k. de laine dans 300 litres; voici les résultats:

Mordants employés.	Quantité de matière organique dans 300 litres. 1. Dans la liqueur fraîche.	2. Après l'usage.
K^2CrO^7.....	0,05 k.	0,55 k.
— + H^2SO^4.	0,05 —	0,52 —
— + ac. lact.	0,24 —	0,47 —

Des expériences de laboratoire sont d'accord avec ces résultats et montrent que la quantité de *gélatine de laine* cédée est très faible; ceci permet de supposer que la substance gélatineuse est rendue insoluble par le mordant de chrome.

La *gélatine de laine* est alcaline, sa solution chauffée avec de la soude caustique ne dégage pas d'ammoniaque.

Ses propriétés réductrices sont faibles, elle n'est attaquée que lentement par des sol. bouillantes de permanganate et d'ac. chromique.

L'addition de *gélatine de laine* aux bains de mordançage diminue la réduction de CrO^3, — la gélatine du commerce se comporte de la même manière.

Enfin, si l'on mordance avec $K^2Cr^2O^7$ (1 °/₀) deux échantillons de laine, l'un ayant été extrait à l'eau bouillante, on constate que ce dernier possède un pouvoir réducteur plus grand, mais attire moins de mordant que la laine ordinaire.

Les auteurs concluent que :

1° La *gélatine de laine* n'est pas la cause principale de la meilleure efficacité des bains de mordançage au chrome qui ont déjà servi plusieurs fois;

2° La *gélatine de laine* exerce cependant une action importante dans le mordançage: elle augmente la quantité de chrome fixée, mais retarde la réduction du mordant;

3° Il est possible que ce corps gélatineux soit combiné à l'ac. lanuginique de la laine, et que dans ce cas, l'ébullition avec la sol. de chrome décompose ce composé de la laine en fixant CrO^3 sur la *gélatine de laine*, et que, ensuite, cette combinaison se dédouble, l'ac. chromique étant réduit et fixé sur l'ac. lanuginique.

LAQUES TANNOMÉTALLIQUES DE MATIÈRES COLORANTES BASIQUES. — Production sur les tissus de coton, par **ROBERT J. FLINTOFF** (*Journal of the Soc. of Chemical Industry*, 1898, 321). — Dans l'impression des couleurs basiques, on emploie le plus généralement les laques d'antimoine et plus rarement celles d'étain. Pour les premières, le colorant basique est dissout dans de l'ac. acétique; la solution additionnée de tannin et épaissie s'imprime sur les tissus que l'on vaporise et passe dans une solution chaude de tartre émétique.

Pour les laques d'étain, on fixe d'abord l'oxyde stannique sur le tissu en le passant successivement dans une solution de stannate de soude, puis de l'ac. sulfurique très dilué.

L'auteur a fait quelques expériences en vue de la fixation plus rationnelle de l'oxyde d'antimoine dont le prix élevé et les pertes (la solution absorbée mécaniquement par le tissu) rendent les laques coûteuses; d'autres oxydes métalliques ont aussi été essayés en vue de réaliser une économie. Pour les expériences, un échantillon de tissu est imprimé avec une pâte préparée comme précédemment et contenant environ 2 °/₀ d'un mélange de 4 parties de jaune auramine pour 1 partie de vert brillant. Après séchage et vaporisage, on divise en 14 parties égales que l'on passe dans diverses solutions métalliques; on lave à l'eau froide et savonne à 50 C. dans un bain contenant 3 °/₀ de savon; on lave et sèche. Le tableau suivant donne les résultats :

Digitized by Google

Solution métallique employée.	Nuance. Intensité.	Nuance. Couleur.	Solidité. Savon.	Solidité. Lumière.
1. Tartrate d'antimoine et de potassium...	Pris comme terme de comparaison			3
2. Acétate d'aluminium	Même.	Un peu plus verte.	Les échantillons présentent tous à peu près la même solidité au savon.	6
3. Sulfocyanure d'aluminium.....	Plus faible.	»		5
4. Sulfate d'aluminium.	Plus faible.	»		4
5. Gélatine.....	Beaucoup plus faible.	»		11
6. Acétate de plomb...	Plus grande	Plus brune.		2
7. Chlorure stanneux..	Moindre	Plus verte.		12
8. Oxychlorure d'étain.	Moindre.	»		13
9. Acétate de chrome..	Plus grande	»		14
10. Sulfate de chrome...	Moindre.	Un peu plus verte.		10
11. Acétate ferrique.....	Couleur myrte très foncée.			1
12. Acétate de calcium..	Comme n° 7.			9
13. Sulfate de zinc.....	Plus faible.	Plus verte.		7
14. Acétate de zinc.....	Moindre.	Plus verte.		8

Dans la dernière colonne, 1 représente l'échantillon le plus solide à la lumière; 14 le plus fugace; la laque à base d'antimoine fut prise comme terme de comparaison.

Les composés de fer et de plomb résistent mieux à l'action de la lumière que celui d'antimoine. Les acétates (Al, Cr, Zn) donnent des résultats supérieurs à ceux des sels d'ac. plus énergiques (sulfates).

Les essais résumés dans le tableau suivant montrent quel est le sel organique d'aluminium qui donne les meilleurs résultats.

		Jaune auramine.	Vert brillant.	Bleu Victoria.
Nuances des laques	1	$\overline{Ox}$. Al.	$\overline{Ta}$. Ant. Pot.	$\overline{Ox}$ Al.
	2	$\overline{Ta}$. Al.	$\overline{Ox}$. Al.	$\overline{Ta}$. Al.
	3	$\overline{Ta}$. Ant. Pot.	$\overline{Ta}$. Al.	$\overline{Ta}$. Ant. Pot.
	4	$\overline{Cit}$. Al.	$\overline{Cit}$. Al.	$\overline{Cit}$. Al.
Solidités au savon à peu près les mêmes.				
Solidité à la lumière	1	$\overline{Ox}$. Al.	$\overline{Ta}$. Ant. Pot.	$\overline{Ta}$. Ant. Pot.
	2	$\overline{Ta}$. Al.	$\overline{Ox}$. Al.	$\overline{Ta}$. Al.
	3	$\overline{Cit}$. Al.	$\overline{Ta}$. Al.	$\overline{Cit}$. Al.
	4	$\overline{Ta}$. Ant. Pot.	$\overline{Cit}$. Al.	$\overline{Ox}$. Al.

Les meilleurs résultats sont indiqués par 1, les moins bons par 4. La solidité à la lumière varie d'ailleurs peu de 1 à 4.

L'*oxalate d'aluminium* semble donner de bons résultats et pourrait remplacer le tartrate d'antimoine et de potassium avec certains avantages. L'oxalate d'aluminium essayé sur un grand nombre de colorants a donné des nuances possédant la pureté et l'éclat que l'on obtient avec l'émétique. Le bain d'oxalate d'Al avive les rouges et les roses d'alizarine et donne des blancs très purs. Il n'a pas d'effet sur le noir au campêche.

M. Flintoff a ensuite essayé de modifier la méthode qui présente les mêmes inconvénients que celle à l'émétique. Il y est arrivé en ajoutant à la pâte pour impression de l'hydrate d'alumine (à 20 % Al^2O^3) et un peu d'un ac. organique (tartrique ou oxalique). La formation de la laque a lieu pendant le vaporisage : l'alumine se dissout dans les ac. organiques, puis réagit pour former la laque colorée. Mais comme malheureusement cette dissolution de l'hydrate d'alumine et par suite la formation de la laque commencent déjà dans le mélange pour impression, après quelque temps celui-ci ne donne plus de bons résultats et la méthode n'est pas applicable dans la pratique.

Cependant l'emploi d'oxyde d'antimoine ajouté à la pâte a lieu sans inconvénients, cet oxyde n'étant pas dissout par l'ac. acétique employé comme dissolvant, et la méthode actuelle pourrait être modifiée de cette manière avec économie : on éviterait le passage du tissu dans un bain fixateur après l'impression.

D'autres oxydes ont été l'objet d'expériences analogues, mais ils sont tous plus ou moins attaqués par l'ac. acétique pour donner des sels solubles et ne peuvent convenir à cette méthode.

Il résulte de ce qui précède que les laques de tannin-alumine et de couleurs basiques obtenues par impression sont en tous points égales à celles d'antimoine. Les résultats sont tout différents si l'on opère de la manière suivante, par la méthode couramment employée dans la teinture. Un échantillon de coton préparé dans une sol. d'ac. tannique est divisé en deux parties, l'une est immergée dans une sol. d'un sel d'antimoine, l'autre dans une sol. d'aluminium; on lave séparément et teint dans le même bain d'un colorant basique, puis sèche. Les deux échantillons présentent une grande différence : la laque d'antimoine est bien supérieure à celle d'aluminium. Si l'on répète l'expérience précédente et dispose dans deux bains différents, contenant la même quantité de matière colorante, et que l'on compare ensuite au colorimètre, on constate que l'échantillon préparé à l'aluminium absorbe beaucoup moins de colorant que l'autre, ce que l'auteur exprime en disant que le « pouvoir absorbant du tannin » a été plus modifié par l'alumine que par l'oxyde d'antimoine. A côté de cette modification du pouvoir absorbant du tannin, qui conserve la même valeur pour tous les colorants, l'auteur explique l'influence des oxydes métalliques sur la nuance par la transparence et la couleur du tannate métallique.

Dans l'impression, l'agent fixateur ne peut pas influer sur le pouvoir absorbant du tannin, puisque le composé producteur de couleur : matière colorant (a) et tannin (b), est déjà sur la fibre et la couleur du composé $a + b + c$ ne dépendra que de a.

Tandis que dans la teinture la valeur numérique de a dépend directement de la valeur de b, dans les expériences l'oxyde métallique c était variable et les différentes laques obtenues par la teinture peuvent se représenter par les expressions

$$a + b + c,$$
$$a_1 + b + c_1,$$
$$a_2 + b + c_2,$$

c, c_1, c_2 sont les différents oxydes métalliques et a, a_1, a_2 des quantités différentes du même colorant. Les variations de couleur doivent être dues au facteur c, par son influence sur le pouvoir absorbant de b pour a. Donc, il suffit d'étudier les variations de a pour une seule couleur pour avoir les coefficients d'absorption des facteurs.

$$(b + c), \quad (b + c_1), \quad (b + c_2).$$

Les quantités de a, a_1, a_2 pourront alors se déterminer pour tout autre colorant par le calcul.

Tandis que dans la teinture il n'y a que le facteur b de constant, dans l'impression a et b et par suite $(a + b)$ est toujours la même et la seule quantité variable est c; les composés peuvent être représentés par :

$$a + b + c,$$
$$a + b + c_1,$$
$$a + b + c_2.$$

Mais comme l'effet colorant dépend presque uni-

Digitized by Google

quement de $(a + b)$, les résultats seront les mêmes si les qualités de couleur et de transparence des tannates sont voisines.

Quant à la nature de la modification du pouvoir absorbant du tannin, elle peut être purement chimique, ou peut être d'ordre physique ou encore physico-chimique.

COLORANTS DIAZOTABLES. — Procédé simplifié de cuivrage, par le Dr **E. GROSSMANN** (*Färber-Zeitung*, 1898, p. 328). — Il est connu que le traitement ultérieur aux sels de cuivre des colorants diazotés sur la fibre augmente leur solidité à la lumière, mais ce procédé a le grand inconvénient d'entraîner une complication dans le travail par le passage en un nouveau bain. Le Dr Grossmann y remédie en introduisant directement le sulfate de cuivre dans le bain de diazotage. Les résultats obtenus sont très bons et dans certains cas, particulièrement pour quelques colorants noirs, non seulement la solidité à la lumière serait considérablement améliorée, mais encore la solidité au lavage. Pour les teintures foncées, il faut ajouter au bain de nitrite et d'acide au moins 5 °/₀ de sulfate de cuivre et on nourrit ensuite avec 1 1/2 à 2 °/₀ de ce sel. Il faut veiller à avoir toujours un excès du sel métallique dans le bain, de façon à atteindre le plus haut degré de résistance à la lumière.

BLEUTAGE DES FILÉS DE COTON, par **M. GOLDOVSKI** (*Färber-Zeitung*, 1898, p. 329). — Généralement le bleutage des filés de coton s'obtient à l'aide des couleurs d'aniline, du carmin d'indigo ou de l'outremer, mais il a l'inconvénient d'être peu résistant à la lumière et de ne pas tenir au blanchiment. On peut obtenir un bleutage très solide de la façon suivante :

On fait une cuve d'indigo, de préférence avec l'indigo rein de la B. A. S. F. à cause de sa grande pureté, que l'on monte au zinc ou au glucose et à l'alcool. La cuve au vitriol est à rejeter à cause des taches de rouille auxquelles elle pourrait donner lieu.

Dans une chaudière que l'on peut fermer hermétiquement et chauffer sous pression, on introduit alors le coton avec une quantité suffisante de soude caustique ; on ferme, cuit jusqu'à ce qu'on ait obtenu 1 atmosphère de pression, arrête la vapeur et ouvre. A ce moment, il ne doit plus y avoir d'air dans le coton, sans quoi il se produirait des taches d'indigo. On introduit alors avec de l'eau chaude et de la soude caustique la quantité nécessaire de la cuve d'indigo et on cuit comme d'habitude.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 11 janvier 1899.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Weiss, De la Harpe, Fischesser, Grandmougin, Oswald, Romann, Oscar Schmerber, Henri Schmid, G.-A. Schœn, Cam. Schœn, Wild, Wyss, Freyss : total : treize membres.

M. Weiss préside, en l'absence de M. Albert Scheurer.

Lettre de M. Goppelsrœder. — Une lettre de M. le Dr Goppelsrœder annonce son départ définitif pour Bâle. — Le secrétaire a exprimé à M. Goppelsrœder le regret de ses collègues du Comité de chimie.

Densités. — Calcul des quantités proportionnelles de deux liquides de densités différentes nécessaires pour obtenir un mélange donné de densité intermédiaire, par M. Gustave Schœn. — Le Comité demande l'impression de cette note à la suite de celle de M. Freyss. — Adopté.

Encre à marquer de MM. Cooper, Dennisson et Valkden. — M. Eug. Jaquet, chargé de l'examen de cette couleur, a trouvé qu'elle ne répond nullement aux conditions du prix N° 37. La moindre élévation de température produit une altération complète du tissu, si l'on n'a pas eu soin de le laver à fond après oxydation du noir. Il serait donc impossible de flamber des tissus marqués de cette façon. La couleur s'imprime mal, il faut y revenir à deux ou trois fois pour avoir une bonne impression. La question du marquage du linge n'intéressant pas la Société industrielle, il est superflu d'en parler. — Le Comité décide le dépôt aux archives de la lettre Cooper et Cie.

Crêpage et plissage de la laine, par M. Eug. Jaquet. Pli cacheté du 17 juin 1895. — Le procédé consiste à imprimer sur la laine pure ou mélangée une solution épaissie de bisulfite alcalin avec ou sans addition de matière colorante. On obtient ainsi des effets plissés ou bosselés. Inversement, on peut imprimer une réserve et passer au large en bisulfite. — Le Comité demande l'impression de ce pli au Bulletin. — Adopté.

Épaississant pour stannite et stannate de soude. Emploi de la gélidine, par M. Henri Grosheintz. — Dans un travail sur l'action des réducteurs alcalins sur les couleurs azoïques, que M. Jules Brandt a communiqué au Comité de chimie dans sa séance du 14 décembre 1898, l'auteur déplore l'absence d'un produit permettant d'épaissir le stannite de soude.

M. Grosheintz dit à ce sujet qu'on emploie depuis longtemps, dans la maison Scheurer, Lauth et Cie, à Thann, un produit connu sous le nom de gélidine A, fabriqué par MM. Jean et Ferdinand Scheurer, à Belfort. Avec la gélidine A, on peut épaissir, sans aucune difficulté, le stannite et le stannate de soude, quelle que soit la quantité de soude employée ; la couleur se conserve très longtemps et s'imprime parfaitement en finesses et en surfaces. Pour bien réussir la couleur, il faut ajouter au stannite ou au stannate la gélidine A préalablement dissoute à raison de 100 gr. par litre d'eau. — Le Comité vote l'insertion de cette note au procès-verbal.

Action de la lumière sur les couleurs, par MM. Albert Scheurer et Albert Brylinski. — Le secrétaire présente, au nom des auteurs, le résumé et les conclusions du travail paru sur le même sujet dans les bulletins de la Société industrielle (novembre 1898, p. 273) et en demande l'impression au Bulletin. — Adopté.

Prix proposés par la Société suisse pour l'industrie chimique, à Zofingue. — L'examen de cette communication est renvoyé au Comité de mécanique.

MM. Nœlting et Scheurer proposent M. Georges Forel comme membre du Comité de chimie. — Adopté.

Mercerisage du coton. — M. Paul Gardner fait hommage à la Société industrielle du livre qu'il vient de faire paraître sous ce titre. Sur la demande de l'auteur, l'examen de cet ouvrage est remis à M. Jaquet.

Digitized by Google

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures.

ROUEN. — *Séance du 14 octobre 1898.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : MM. Benner, Bertin, Blondel, Buguet, Broc, Courtonne, André Dubosc, Faure-Biguet, Gascard père, Gascard fils, Kohn, Lailler père, J. Muller, Piequet, Charles Reber.

Absents et excusés : MM. J. Reber et G.-A. Le Roy.

M. le Président souhaite la bienvenue à notre nouveau collègue, M. Muller, qui, habitant Lyon, a réglé son voyage de manière à pouvoir assister à la séance. Le Comité est heureux de constater ces aimables attentions, que se plaisent souvent à lui témoigner ses membres même les plus éloignés.

Lecture est donnée d'une lettre de M. Émile Serra, à Hanoï, communiquée par la Chambre de commerce, et de MM. Derobert frères et Fiard, de Lyon, cette dernière accompagnée d'un colis postal. Toutes deux sont relatives au Cay-dà, et il leur sera répondu par l'envoi d'un exemplaire du nouveau tirage que l'on a fait du travail de M. Piequet. M. André Dubosc fait part, à ce sujet, des essais en grand qui ont été exécutés dans deux usines du Havre, desquels il résulte que le Cay-dà fournit un extrait d'excellente qualité, égal au cachou comme propriétés générales, mais supérieur comme nuance.

La *Revue générale des matières colorantes* annonce la publication d'un recueil dans lequel seront publiés *in extenso* les brevets relatifs à la chimie des matières colorantes, de la teinture et de l'impression. Le Comité s'intéresse vivement à cette œuvre importante, et nomme une Commission chargée de s'en occuper.

L'ordre du jour appelle la revision du programme des prix ; tout en réservant sa décision définitive pour la prochaine séance, le Comité examine les 25 premiers prix et les maintient tous, sauf le prix XVII, qui n'a plus de raison d'être.

M. André Dubosc présente au Comité de nouvelles séries de coton et de soie obtenus artificiellement : le coton, avec de la pâte de chiffons ou de la pâte de bois chimique, par laminage progressif; la soie, par dissolution de la cellulose dans l'ammoniure de cuivre. Le fil de coton (n° 26) revient à moins de 0 fr. 60 le kilo, et la soie de 3 à 4 fr.

Ces fabrications, qui paraissent prendre déjà une extension considérable, ne doivent pas laisser indifférents les industriels de notre région, car on peut prévoir le jour où elles auront une influence sérieuse aussi bien sur la valeur vénale des produits naturels que sur les procédés de filature, et même sur la teinture.

M. Piequet rend compte de la visite faite par M. le Président de la Société industrielle et la Commission de l'enseignement industriel à M. le Maire de Rouen.

M. le Maire a déclaré à la délégation de la Société industrielle que la Commission municipale de l'enseignement approuvait unanimement les idées émises par le Comité de chimie et s'offrait à étudier d'un commun accord le meilleur moyen d'arriver à une solution. Les membres de la délégation exposent que tout en rendant un hommage mérité à l'enseignement universitaire, il n'est pas possible d'espérer des résultats pratiques d'une Ecole destinée à former des industriels, si l'élément industriel n'y concourt pas.

M. le Directeur de l'École supérieure des sciences et des lettres, présent à la réunion, reconnaît que l'Université ne peut prétendre donner un enseignement technique suffisant, et accepte par avance le concours de la Société industrielle pour des cours pratiques servant de complément à l'enseignement officiel ; les détails qu'il donne sur les demandes d'admission déjà reçues démontrent l'urgence d'un changement radical dans l'élaboration des programmes et dans leur application.

Pour résumer la discussion, M. le Maire propose de réunir toute la Commission municipale, qui convoquera la délégation du Comité de chimie et réglera définitivement la question d'accord avec la direction de l'École supérieure.

Le Comité de chimie s'associe à sa Commission pour remercier la municipalité de Rouen de l'accueil hautement sympathique qu'elle a reçu à l'Hôtel de Ville.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 11 novembre 1898.

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. Reber, président; Benner, Bertin, Blondel, Broc, Buguet, Faure-Biguet, Hoffmann, Kien, René Kœchlin, Lailler père, Maurice Lecœur, Lancesseur, Lœwenbruck, G.-A. Le Roy, Marie, Monet, Muller, Piequet, Schultz, Witz.

Lecture est donnée d'une lettre de M. Chevalet, chimiste à Troyes, accompagnant un exemplaire des *Annales de chimie analytique*, où se trouve un compte rendu sommaire du Congrès de chimie qui s'est tenu à Vienne, et où notre collègue a représenté la Société industrielle.

Remerciements et remise du journal à M. Courtonne pour faire un rapport, s'il y a lieu.

Le programme des prix est à nouveau passé en revue. Le Comité demande que l'on rétablisse dans les conditions générales du concours la stipulation relative aux récompenses moindres que le prix indiqué dans le cas où les questions seraient incomplètement résolues.

Une Commission permanente composée de MM. Blondel, Hoffmann, Le Roy et Piequet, est nommée pour l'étude du programme des prix, dans le but de rechercher, de réunir et de formuler les prix nouveaux qu'il pourrait être utile de proposer.

A ce propos, le Comité de chimie émet le vœu qu'un tableau indiquant la composition et le but des dernières commissions nommées par les comités soit affiché au secrétariat.

M. Blondel rend compte au Comité de l'état de la question de l'enseignement technique. La commission spéciale du Comité de chimie est convoquée à la mairie pour le mardi 15 novembre, pour s'entendre avec la commission municipale, dont tous les membres désirent assister à la réunion. Un rapport sera présenté au Comité après cette entrevue et celles qui pourront suivre; il a été convenu, en outre, que M. Turpin, président de la Société industrielle, prêterait, comme à la dernière réunion, son bienveillant appui à la commission du Comité de chimie et l'accompagnerait à l'Hôtel de Ville.

M Henri Schultz présente au Comité des échantillons de courroies de transmission en coton recouvertes d'enduits imperméables spéciaux devant leur

Digitized by Google

permettre de résister à la chaleur, à l'humidité, aux vapeurs acides, etc.

Malgré les assurances données par les prospectus, les résultats sont loin de répondre aux promesses des fabricants, et de justifier les prix élevés demandés pour cette fabrication.

La séance est levée à 6 h. 1/2.

Séance du 9 décembre 1898.

La séance est ouverte à 4 heures.

Sont présents : MM. Jean Reber, Benner, Bertin, Blondel, André Dubosc, Faure-Biguet, Lailler père, G.-A. Le Roy, Piequet.

Absent et excusé : M. Alfred Broc.

Lecture est donnée d'un extrait du procès-verbal du Comité de mécanique (séance du 20 octobre), proposant une modification au libellé du prix d'intérêt général.

Le Comité estime que la rédaction des conditions générales du programme des prix permet d'opérer suivant les circonstances les modifications demandées, mais pense en même temps que la Commission des prix a plutôt qualité pour trancher la question dans chaque cas particulier en s'appuyant sur l'avis des Comités.

Le bureau de la Société communique au Comité une lettre de MM. Derobert frères et Fiard, de Lyon, demandant de nouveaux renseignements au sujet du Cay-dà. Réponse a déjà été faite par l'envoi de la brochure de M. Piequet.

Le secrétaire du Comité donnera, au besoin, à ces correspondants des renseignements complémentaires.

M. Piequet donne lecture du procès-verbal, communiqué par la municipalité, de la séance du 15 novembre qui s'est tenue entre la deuxième commission du Conseil municipal et la commission du Comité de chimie, et dans laquelle on a continué l'étude de la création d'une école de chimie industrielle.

Le Comité demande la lecture en séance générale et l'insertion au Bulletin avec le travail d'ensemble préparé par M. Blondel.

La séance est levée à 4 h. 3/4.

REVUE DES BREVETS

Par MM. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

BREVETS ALLEMANDS

MATIÈRES COLORANTES

Prépar. d'un ac. diaminodisulfoanthraflavique [*Meister*] (D. P. 99611, 31 oct. 97-18 oct. 98).

On sulfone 10 p. d'ac. anthraflavique au moyen de 100 p. d'ac. sulfurique à 15 % de SO^3 à la temp. de 120° C. Puis on nitre avec 2 mol. de NO^3H. Lorsque la nitration est terminée, on verse dans l'eau et réduit par addition d'une solution de chlorure d'étain. On précipite le produit réduit par le chlorure de potassium et transforme en sel de potasse en délayant l'ac. brut dans une solution de carbonate de potasse et en acidulant par de l'ac. acétique. Le sel de potasse cristallise; il a la composition suivante :

$$C^{14}H^2O^2(OH)^2(NH^2)^2(SO^3K)^2.$$

Ce produit se dissout dans l'eau en rouge et teint la laine en bain acide en rouge vif et la laine chromée en nuances bordeaux.

Par oxydation de l'ac. diaminodisulfoanthraflavique, on obtient un colorant pour mordant.

Prépar. de l'ac. diamino-*i.*-anthraflavindisulfo [*Meister*] (D. P. 99612, 5 nov. 97-15 oct. 98).

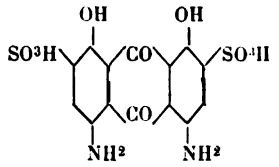
On sulfone 10 p. d'ac. isoanthraflavique au moyen de 100 p. d'ac. sulfurique à 15-20 % de SO^3 à 120° jusqu'à solubilité dans l'eau. On nitre au moyen de 2 mol. de NO^3H à froid pour commencer et termine en chauffant à 50°-60°.

On verse dans l'eau et précipite par le sel et transforme en sel de potasse. Pour la réduction, au lieu de précipiter la solution par le sel, on ajoute une solution de chlorure d'étain en quantité théorique. La solution se colore en rouge et on précipite le produit par le chlorure de potassium. Ce colorant teint la laine en bain acide en rouge vif et la laine chromée en nuances bordeaux.

Prépar. d'un colorant bleu pour laine dérivé de la chrysazine [*Bayer*] (D. P. 100136, 9 mai 97-1er nov. 98.) Add. à D. P. 96364.

Ce procédé a pour but la préparation d'ac. binitrochrysazinedisulfo par sulfonation et nitration de la chrysazine sans isoler au préalable l'ac. chrysazinedisulfo.

En sulfonant, nitrant et réduisant la chrysazine (1 : 8 dioxyanthraquinone), on obtient un ac. de la constitution probable suivante :



Cette combinaison teint la laine en bain acide en belles nuances bleues très solides à la lumière. Ex. : On chauffe à 120° jusqu'à solubilité dans l'eau une dissolution de 20 k. de chrysazine dans 80 k. d'ac. sulfurique à 20 % SO^3. Puis ajoute à cette solution 120 k. de SO^4H^2 66° B. et nitre à 20-30° avec 47 l. d'un acide à nitrer renfermant 0.2 k. de NO^3H par litre. Le produit dinitré cristallise, on filtre sur de l'asbeste, dissout dans 1500 l. d'eau bouillante et ajoute 50 k. de chlorure de potassium. Par refroidissement, le sel de potasse de l'ac. nitrosulfonique se dépose sous forme de cristaux jaunes se dissolvant en jaune-citron dans l'ac. sulfurique.

La réduction s'effectue de la façon suivante :

On dissout 5 k. de sel de potasse de l'ac. nitrosulfonique dans 250 l. d'eau et ajoute une solution de 12 k. de chlorure d'étain dans 30 l. d'eau et 30 l. d'acide muriatique conc. La réduction se fait très rapidement, la solution se colore en bleu et le produit réduit cristallise. On filtre les cristaux qu'on lave avec très peu d'eau froide, puis on sèche.

Ce colorant se dissout en bleu dans l'eau, en jaune dans HCl et en bleu vert dans les alcalis.

Digitized by Google

On peut développer le colorant également sur la fibre; il suffit de teindre la laine en bain acide avec de l'ac. binitrochrysazindisulfo, puis d'ajouter un réducteur, par ex. du chlorure d'étain, dans le bain de teinture. Au bout de quelques minutes d'ébullition, on obtient une nuance bleue très pure et très solide à la lumière.

Prépar. d'un colorant bleu dérivé de la *p.*-dinitrochrysazine [*Bayer*] (D. P. 100138, 23 juillet 97-2 nov. 98).

Par réduction de la *p.*-dinitrochrysazine du brevet 98639, on obtient un colorant qui teint la laine chromée en bleu-vert, alors que la diaminoanthrarufine, qui possède une constitution analogue, ne teint pas la fibre.

Ex.: On délaye 5 k. de p.-dinitrochrysazine dans env. 500 l. d'eau, ajoute 20 k. d'une solution de sulfure de sodium et chauffe à 80°-100°. On peut considérer la réduction comme terminée lorsque la solution est devenue bleue. Après refroidissement, on précipite le colorant par le sel.

On peut également faire la réduction acide au moyen de l'ac. acétique glacial et du chlorure d'étain.

Prépar. de colorants basiques bleus dérivés du triphénylméthane [*Meister*] (D. P. 100556, 27 oct. 97-14 nov. 98).

Ces colorants s'obtiennent lorsqu'on traite les homologues du triaminotriphénylméthane (leucanilines) par de l'ac. sulfurique fumant avec ou sans addition de soufre, et qu'on oxyde les produits ainsi obtenus en milieu acidulé. Les bases communément employées sont le triaminodiphényltolylméthane $C^{20}H^{21}N^3$, triaminoditolylphénylméthane $C^{21}H^{23}N^3$, triaminotritolylméthane $C^{22}H^{25}N^3$. Les colorants ainsi obtenus donnent des nuances bleues très pures.

Ex.: On introduit lentement et en refroidissant, 10 k. de chlorhydrate de triaminotritolylméthane dans env. 150 k. d'ac. sulfurique fumant 30 % SO^3. Le mélange prend peu à peu une coloration rouge-orange. Au bout de 12 à 15 h., on verse le tout sur 500 p. de glace pilée. On chauffe ensuite la solution à l'ébullition et oxyde au moyen de bichromate de potasse, de peroxyde de manganèse, etc. On peut également soumettre le produit à une oxydation électrolytique. Par refroidissement, le colorant cristallise; on filtre, lave à l'eau et sèche. Ce nouveau colorant est peu sol. dans l'eau froide, très sol. dans l'eau chaude et teint le coton tanné en bleu pur.

Préparation de colorants par condensation de l'ac. *p.*-dinitrodibenzyldisulfo avec des amines aromatiques primaires [*Geigy*] (D. P. 100613, 18 juillet 97-10 nov. 98). Voy. B. F. 269466, *R. G. M. C.*, 1898, p. 127 et 331.

Préparation de colorants basiques azoïques dérivés des éthényldiamines de la série du benzène [*Vietzke*] (D. P. 100880-17 déc. 97-25 nov. 98).

Pour obtenir ces colorants, on diazote l'éthényltriaminobenzène ou toluène et copule avec le β-naphtol. On obtient ainsi des colorants rouges teignant le coton tanné.

Ex.: On introduit le diazo de 2 k. 200 de chlorhydrate d'éthényltriaminobenzène ($C^2H^4N^2C^6H^3NH^2(HCl)^2$) dans une solution alcaline de 1 450 k. de β-naphtol. On filtre le colorant insol. qu'on dissout ensuite dans HCl dilué et qu'on précipite par le sel.

Préparation de colorants dérivés de la saccharine et de la résorcine ou de *m.*-aminophénols alcoylés [*Usines du Rhône*] (D. P. 100779, 15 oct. 96-19 nov. 98). Voy. E. P. 21196, 1897, 290, 397.

Préparation de colorants solides aux alcalis au moyen des produits de condensation des *m.*-aminophénols alcoylés et de la saccharine [*Monnet*] (D. P. 100780, 5 juin 97-17 nov. 98). (Voir renvoi ci-dessus).

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Préparation de *m.*-oxybenzaldéhyde *o.*-sulfonée** [*Meister*] (E. P. 28707, 4 déc. 97-22 oct. 98). Voy. B. F. 272726, *R. G. M. C.*, **2**, p. 332 et E. P. 29631 [*Poirrier*].

Préparation des aldéhydes aromatiques [*Monnet*] (E. P. 22121, 27 sept. 97-27 oct. 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 397, B. F. 276258.

Fabrication de benzaldéhyde et de benzaldéhyde *o.* et *p.*-nitrée [*Meister*] (E. P. 30118, 20 déc. 97-12 nov. 98). Voy. B. F. 273423, *R. G. M. C.*, **2**, 332.

Perfectionn. à la production de l'alcool éthylique au moyen du carbure de calcium [*F. R. Coudert*] (E. P. 17159, 9 août-15 oct. 98).

L'acétylène dégagé par la décomposition de CaC^2 pour l'eau est réduit au moyen de sulfate de protoxyde de chrome ($CrSO^4$). L'éthylène ainsi formé est absorbé par H^2SO^4 et le sulfate d'éthyle décomposé par l'eau à l'ébullition. On obtiendrait ainsi, d'après l'auteur, de l'alcool pur à un prix de revient inférieur à celui que donnent tous les procédés connus.

Préparation de bromhydrate d'émétine [*W. G. Whiffen*] (E. P. 26442, 12 nov. 97-8 oct. 98).

Production de muscs artificiels renfermant le groupe azimide [*Fab. Thann et Mulhouse*] (E. P. 28467, 2 déc. 97-22 oct. 98). Voy. B. F. 272852, *R. G. M. C.*, **2**, 332.

Préparation de composés solubles par l'action de l'aldéhyde formique sur les composés protéiques (gélatines) sous pression à 120-150° C. [*Classen*] (E. P. 25942, 8 nov. 97-8 oct. 98).

Production d'ac. dihydroxytartrique [*Fenton et Sladen*] (E. P. 27032, 18 nov. 97-1er oct. 98).

On introduit l'ac. dihydroxymaléique $C^4H^4O^6 + 2H^2O$ (produit d'oxydation de l'ac. tartrique en présence de fer) dans quatre fois son poids d'ac. acétique glacial et ajoute à 15° C. une sol. de Br dans le même dissolvant. On complète la réaction par l'addition de petites quantités d'eau. L'ac. d'hydroxymaléique insoluble dans l'ac. acétique a totalement disparu :

$$C^4H^4O^6 + 2H^2O + Br^2 = 2HBr + \underset{\text{Ac. dihydroxytartrique.}}{C^4H^6O^8}$$

On abandonne la sol. claire pendant environ 1 h.,

Digitized by Google

puis l'agite vigoureusement ; l'ac. dihydroxymaléique se sépare en poudre cristalline que l'on essore et lave à l'éther. L'ac. dihydroxytartrique fond en se décomposant à 114-115°; il peut servir à la préparation des tartrazines.

Son sel de K (préparé en neutralisant l'ac. à basse température) peut s'employer pour déterminer la présence et la quantité d'un sel de sodium, le dihydroxytartrate de sodium étant complètement insoluble dans l'eau.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de nouvelles matières colorantes dérivées de la β-oxy-α-naphtoquinone (produits de substitution) et des hydrazines** [*Actien Gesellschaft*] (E. P. 676, 10 janv.-12 nov. 98). Voy. B. F. 273967, *R. G. M. C.*, **2**, 333.

Perfectionn. à la prépar. de colorants azoïques donnant sur les fibres animales des teintures solides par l'action des bichromates [*Cassella*] (E. P. 28107, 29 nov. 97-29 oct. 98).

Les couleurs azoïques formées à l'aide du diazoïque d'aminonaphtolsulfo **2 : 3 : 6** (ac. R). teignent la laine sur b. ac. en nuances peu solides au lavage et fugaces et qui n'ont pas trouvé d'application.

D'après ce brevet, on obtiendrait des nuances tout à fait différentes et solides au lavage et à la lumière, par l'action des bichromates sur la fibre teinte.

Ex. 3 : On verse la solution de 26 k. d'aminonaphtolsulfo de Na **2 : 3: 6** et de 7 k. de nitrite de sodium dans 50 k. d'acide muriatique (21° B.) refroidis avec de la glace. Après quelques h., on sépare le diazoïque et l'introduit dans la sol. de 14 k. 3, de β-naphtylamine dans HCl à la température de 60°. On filtre, après un abandon de 24 h., l'ac. libre du colorant, puis le dissout dans l'eau à l'aide de Na^2CO^3, sale et sèche.

Ex. 1 : On teint 100 k. de laine avec 4 k. du colorant préparé dans l'ex. précédent en présence de bisulfate de sodium, ce qui donne un rouge foncé. On ajoute alors dans le même bain 2 k. de bichromate de sodium ; on obtient ainsi un noir intense solide à la lumière et au foulon.

Parmi les autres mat. col. indiquées dans le brevet, on peut citer :

Le diazoïque de l'ac. aminonaphtol sulfonique R est combiné à ;	Teinture directe sur la laine.	Après chromage.
m.-phénylénediamine...	Brun jaunâtre.	Brun foncé.
Résorcine.....	Rouge jaunâtre.	Brun foncé.
α-naphtylamine	Rouge.	Brun foncé.
α et β naphtol.....	Rouge brun.	Violet noir.
Ac. naphtionique.....	Rouge.	Noir.
Dioxynaphtalène **1 : 8**..	Violet.	Noir bleu.
Ac. aminonaphtoldisulfo **1 : 8 : 3 : 6**.....	Violet.	Noir bleu.
Ac. aminonaphtoldisulfo **1 : 8 : 4 : 6**.....	Violet bleuâtre.	Noir verdâtre.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Fabrication de matières colorantes rouges de la série des benzéines au moyen des *m.*-aminophénols benzylés** [*Badische*] (E. P. 19994, 31 août 97-20 août 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, p. 126, B. F. 269821.

Préparation de matières colorantes bleu à bleu vert dérivées du triphénylméthane *o.*-sulfoné [*Poirrier*] (E. P. 29631, 14 déc. 97-12 nov. 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 334, addit. du 11 déc. à B. F. 268172 et aussi **2**, 332, B. F. 272726 (*Cie Paris.*)

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE. — **Production sur la fibre de nuances solides brunes et noires à l'aide du β-naphtol et des tétrazodérivés du carbazol** [*Meister*] (E. P. 30446, 23 déc. 97-5 nov. 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 320, D. P. 98432.

Emploi des alcools dans les mordants de noir d'oxydation pour protéger les fibres textiles [*Marot et Bonnet*] (E. P. 26538, 13 nov. 97-22 oct. 98), Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 399, B. F. 275169.

MERCERISAGE. — **Nouveau procédé de mercerisage des fibres végétales** [*Bayer*] (E. P. 27020, 18 nov. 97-22 oct. 98). Voy. B. F. 272429, *R. G. M. C.*, **2**, 335.

Perfectionn. à la production d'effets lustrés sur les substances textiles végétales [*David*] (E. P. 26247, 11 nov. 97-3 sept. 98). Voy. B. F. 271509, *R. G. M. C.*, **2**, 205.

Perfectionn. aux traitements du coton et autres fibres végétales [*H. A. Lowe*] (E.P. 17397, 23 juill. 97-9 juill. 98).

Cette invention a pour objet de traiter les fibres ou fibrilles de coton avant le filage, pour leur communiquer un lustre soyeux, et augmenter leur affinité pour les colorants.

Dans le mercerisage sous tension du coton filé ou tissé, on obtient un aspect lustré. Ce lustre ne se communique pas cependant à toutes les fibres par suite de l'impossibilité de les soumettre uniformément à la tension, certaines fibres pouvant y être soustraites plus ou moins complètement.

L'auteur a trouvé qu'en traitant chaque fibre ou fibrille séparée et tendue par un agent mercerisant, on pouvait leur communiquer à toutes le brillant de la soie.

Pour y arriver, le coton en bourre est d'abord divisé en faisceaux parallèles, et l'on traite par la soude caustique, solution de 15 à 72° F (sans doute pour Tw), suivant la température de 0 à 60° F. On déplace l'excès du liquide mercerisant quand son action est complète, soit au moyen de rouleaux exprimeurs, soit à l'aide de turbines. Les fibres, alors à l'état plastique, sont passées sous la forme de bandes entre des cylindres suffisamment rapprochés pour agir sur les extrémités des fibres et les tendre jusqu'à ce que leur aptitude à se contracter disparaisse.

Les fibres sont lavées ou neutralisées pendant ou après leur passage dans l'appareil.

Les rouleaux employés sont en métal, caoutchouc, etc., chaque paire successive tourne plus rapidement que la précédente, pour obtenir la traction ou tension des fibres.

En général, la mercerisation des écheveaux blanchis est assez uniforme ; le procédé ci-dessus donne peut-être de bons résultats pour filés bruts. Lowe parait se donner de la peine pour rentrer dans le domaine de la mercerisation dont les avantages n'ont pas été mis à profit par lui, le possesseur du premier brevet sur la mercerisation du coton à l'état tendu.

Digitized by Google

Production de tissus ornés [*G. Douglas*] (E. P. 23268, 11 oct. 97-13 août 98).

Les genres de tissus auxquels cette invention se rapporte sont tissés avec un mélange de fibres animales et végétales et l'on produit un dessin en relief en « mercerisant » le tissu, ce qui ferait apparaître à la surface les fibres animales. L'auteur enroule ensemble les deux fils de nature animale et végétale sans beaucoup de torsion et forme la trame des tissus par ces fils doubles, puis mercerise.

La mercerisation des tissus contenant de la laine exige quelques précautions; ne serait-il pas possible d'appliquer les tissus mercerisés d'après ce procédé — très intéressant du reste — à l'article décrit par A. Kœchlin dans R. G. M. C., **2**, *p. 384, en imprimant les reliefs avec un mordant, pour teindre ensuite le coton et la laine en nuances quelconques?*

TEINTURE. — **Perfectionn. à la teinture** [*T. Ingham*] (E. P 27937, 27 nov. 97-1er oct. 98).

Ces perfectionn. sont relatifs à l'E. P. 1629[97] (*R. G. M. C.*, **2**, 38). Pour conserver leur brillant aux tissus traités d'après ce dernier brevet, on ajoute au bain du mordant une quantité convenable d'une couleur d'aniline (0,5 %).

Perfectionn. aux machines à exprimer et à mangler [*Entwisle et Kenyon Ld et R. W. Kenyon*] (E. P. 417 et 2207, janv. 98-5 nov. 98).

Dispositif (simple planche, etc.) placé dans le voisinage du rouleau inférieur pour le préserver du liquide qui s'écoule de la marchandise.

Perfectionn. à l'apprêt des tissus de feutre par l'emploi de rouleaux imperméables [*Behnisch*] (E. P. 350, 5 janv.-12 nov. 98).

Perfectionn. aux machines à teindre, dégraisser et blanchir les écheveaux [*W.-H. Thorpe*] (E. P. 25564, 4 nov. 97-22 oct. 98).

Procédé pour rendre solides à la lumière le rouge de paranitraniline et analogues appliqués sur les fibres végétales ou sur la soie [*Horace Kœchlin*] (E. P. 15587, 30 juin 97-18 juin 98). Voy. B. F. 267929, *R. G. M. C.*, **1**, p. 405.

Perfectionn. aux machines à teindre, apprêter et laver les écheveaux de filés [*Woodcock, Longhtorpe, Dargue*] (E. P. 14639, 17 juin 97-28 mai 98).

Une chaine sans fin ou un grillage métallique repose sur un rouleau et reçoit les écheveaux. On peut supprimer les rouleaux inférieurs, les chaines étant assez lourdes pour faire tomber les écheveaux dans le bain. L'appareil comprend aussi des dispositifs qui facilitent la charge et la décharge des écheveaux.

IMPRESSION. — **Perfectionn. à la production de réserves en blanc ou en couleurs sur noir d'aniline** [*Bentz*] (E. P. 20213, 24 avril 97-24 mai 98).

Le procédé consiste à imprimer ou à former sur le tissu des oxydes, carbonates, etc. (oxydes et hydrates d'oxydes de Ca, Cd, Zn, Pb, Mg, Al, SnO^2; carbonates de Ca, Cd, Zn, Pb, Sr, Ba; silicates de Ca, Sr, Ba, Mg, Cd, Zn, Pb; borate et sulfite de Ca). Si on imprime ces composés seuls avant la préparation du noir, on obtient des blancs; dans le cas du plomb, un passage subséquent en chromate donne du jaune.

Pour obtenir des dessins colorés, on commence par foularder le calicot en β-naphtol, puis imprime en ajoutant un diazoïque au mélange contenant une des réserves précédentes. On passe ensuite en mélange pour noir et développe.

Production d'articles rongés sur fond indigo [*Badische*] (E. P. 20210, 2 sept. 97-2 juillet 98). Voy. B. F. 270440, *R. G. M. C.*, II, 204.

Perfectionn. à la méthode et aux appareils pour colorer ou imprimer les filés pour tapis [*Horack*] (E. P. 11601, 29 oct. 97-23 mai 98-17 sept. 98).

Machine perfectionnée pour imprimer les tissus [*A. Jachn*] (E. P. 12661, 6 juin 98-27 août 98).

Machine perfectionnée pour imprimer et orner les tissus, etc. (*Société Marinier fils et Navoit*] (E. P. 12909, 9 juin 98-3 sept. 98).

D'après ce brevet, on imprime et produit simultanément des dessins en relief en ajoutant à une machine à plusieurs couleurs une paire de rouleaux ou de plateaux présentant l'un en creux, l'autre en relief, le dessin à communiquer.

APPRÊT. — **Appareil pour sécher la laine et autres substances fibreuses au moyen d'un courant d'air chaud** [*Stevens et Sons*] (E. P. 16720, 2 août 98-10 sept. 98).

Perfectionn. aux machines à exprimer et à mangler pour régler la pression à laquelle on soumet les articles passant entre deux rouleaux [*J. M. Sellers*] (E. P. 21794, 23 sept. 97-17 sept. 98).

PAPIER. — **Préparation de cellulose pour la fabrication du papier** [*F. Buhler*] (E. P. 6651, 18 mars 98-30 juillet 98).

L'auteur remplace les traitements des bois par les lessives alcalines ou les sulfites par une ébullition de 3 à 12 h. avec une certaine quantité de goudron (phénols ou éthers de phénols).

Procédé et appareil pour maintenir le papier humide pendant la fabrication [*J. Hargreaves et Duxbury*] (E. P. 1749, 22 janv.-1er oct. 98).

Perfectionn. aux appareils à recouvrir ou humecter de liquides le papier et autres substances [*Beemann*] (E. P. 11682, 23 mai 98-3 sept. 98).

Impressions sur papier imitant la surface d'un tissu [*A. B. Sherwood*] (E. P. 18134, 23 août 24 sept. 98).

Perfectionn. au finissage des tissus [*J. Richard*] (E. P. 27750, 25 nov. 97-23 avril 98).

Jusqu'ici l'opération du *décatissage* s'effectuait en forçant de la vapeur d'eau à travers les tissus. On obtient de meilleurs résultats et un retrait maximum des tissus (feutre, flanelle, etc.) en passant la marchandise fortement chargée d'humidité sur une table ou un cylindre chauffé au moyen de vapeur d'eau ou d'air.

Digitized by Google

BREVETS FRANÇAIS

BREVETS SUR LE MERCERISAGE

Dispositif nouveau permettant le mercerisage sans tension, à l'effet d'obtenir le brillantage des matières textiles végétales à l'état de tissus [*Sté Saint-Julien*] (B. F., 277031, 21 avril-26 juill. 98).

On enroule sous la pression d'un foulard le tissu que l'on veut merceriser, en même temps qu'un doublier irrétrécissable qui s'imbibe de la liqueur et la transmet à la pièce, qu'il maintient en outre fixe, sans tension, grâce au contact de toutes les parties.

Nouveau procédé et appareil pour merceriser le coton à l'état d'écheveaux [*Kleinewefers Shone*] (B. F. 265164, add. du 4 août-18 nov. 98).

Dans le brevet principal, le coton est mercerisé dans un appareil centrifuge, sans être tendu. Il en résulte que les fibres mercerisées sont d'inégale longueur et qu'elles sont frisées, ce qui nuit au brillant. Dans cette addition, on mercerise avec tension; pour cela, les écheveaux sont placés sur des tiges F reposant sur le fond B (fig. 25), mis en rotation

Fig. 25.

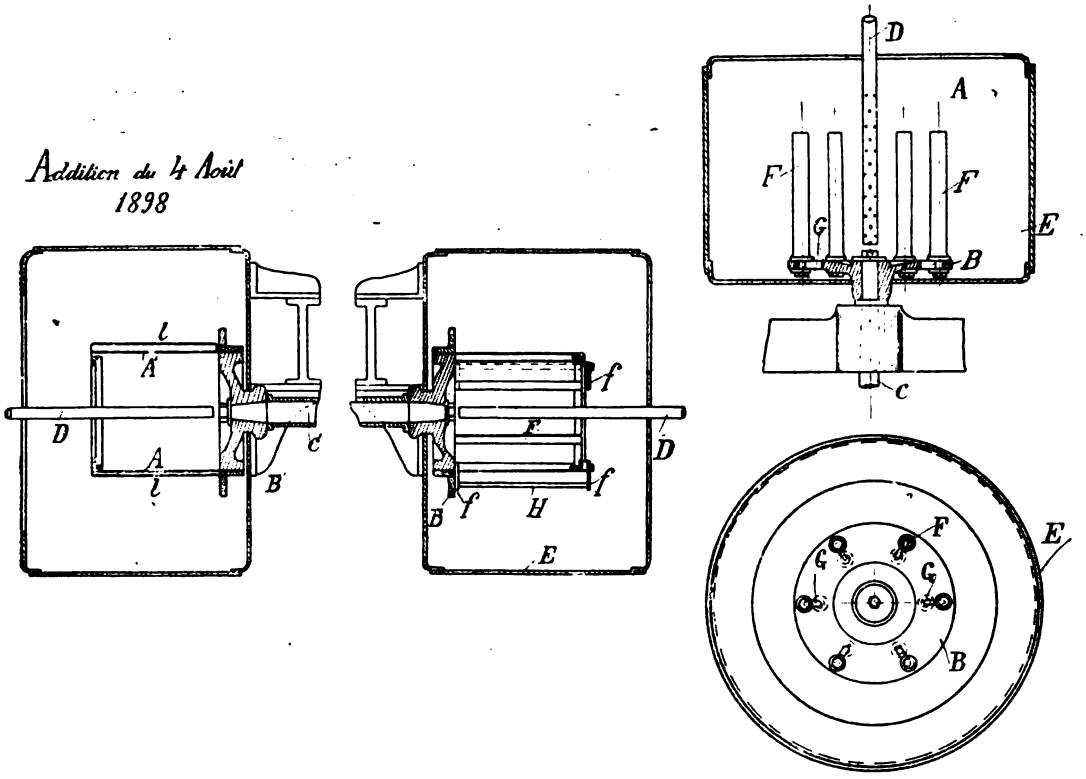


Fig. 27. Fig. 26.

par l'arbre C. A l'état de repos, ces tiges occupent la position G (fig. 2, G), et par la force centrifuge, elles se déplacent et viennent en F en tendant fortement le coton.

La figure 27 montre deux appareils couplés sur un même arbre.

Ce perfectionnement au brevet principal montre que, pour obtenir un beau brillant régulier et des fibres de même longueur, il faut toujours revenir au mercerisage avec tension, et rotation. Sans cela, ou il n'y a pas de brillant, ou il est irrégulier.

Procédé permettant de donner aux fils et tissus de laine l'aspect et le toucher de la soie [*Graisset*] (B. F. 28 juill.-12 nov. 98).

On dissout, dans de la soude à 36° B., 3 % de la chrysalide de cocons blancs, des déchets de bourre de soie ou de moulinage, on laisse digérer 4 ou 5 jours, puis décante pour amener le bain à 10° B. si l'on opère à froid, à 3-5° si l'on opère à chaud. Dans ce bain, on plonge 10' les tissus, on flotte, encre à fond et répète cette opération une ou deux fois. On étire ensuite à la manière ordinaire, puis rince en acide.

Quand on traite la laine, en sortant du bain de soie, on passe 10' dans un bain obtenu avec du bisulfite de soude à 10° B. et carbonate d'ammoniaque 5° B., remuant, laissant reposer et décantant. On lave les tissus, flotte et encre.

OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES. — **Roussage manufacturier et dégommage de toutes fibres textiles végétales** [*Bouret, Long et Verbière*] (B. F. 280407, 8 août-21 nov. 98).

La matière à travailler, lin, chanvre, jute, ramie, est bouillie 1 h. 1/2 avec une solution de carbonate de soude à 5 k. par m³ d'eau. Si l'on veut rouir, on répète plusieurs fois ce débouillage. La matière est ensuite passée entre deux rouleaux qui l'expriment et entrée dans un bain de bicarbonate (1 k. par mètre cube); on fait bouillir 2 heures. On peut aussi faire agir l'ac. carbonique gazeux qui désagrège les fibres. La filasse est alors lavée à fond dans la la-

Digitized by Google

veuse représentée par la fig. 28. On répète deux ou trois fois ce lavage à l'eau bouillante. La matière destinée à la filature est passée dans un bain tiède

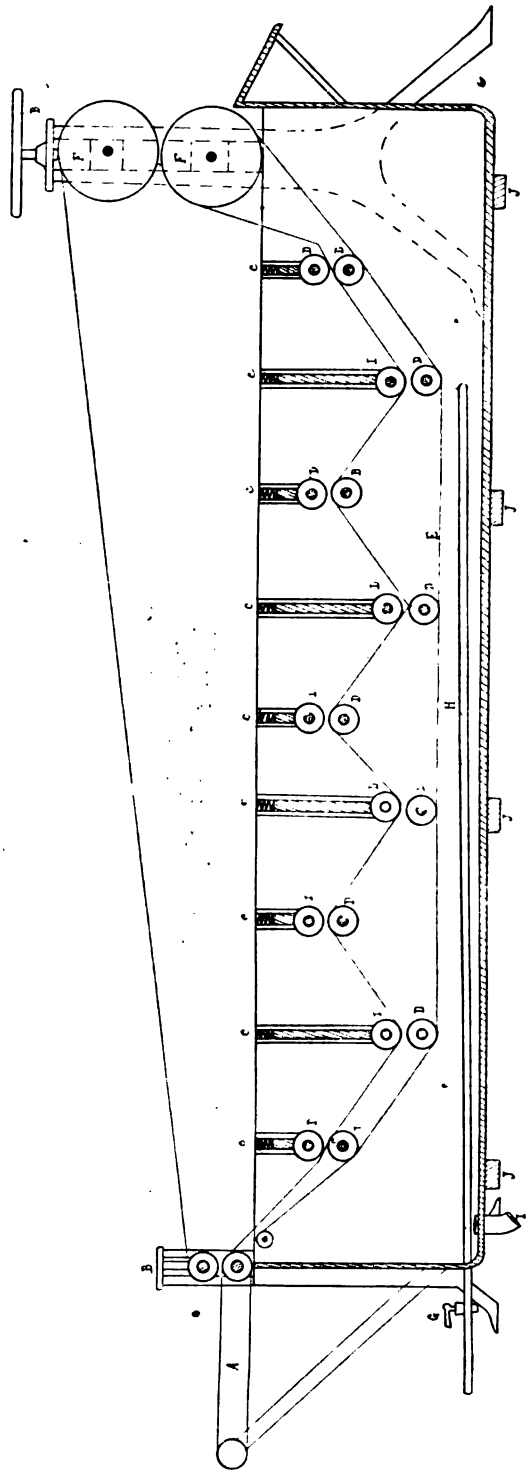


Fig. 28.

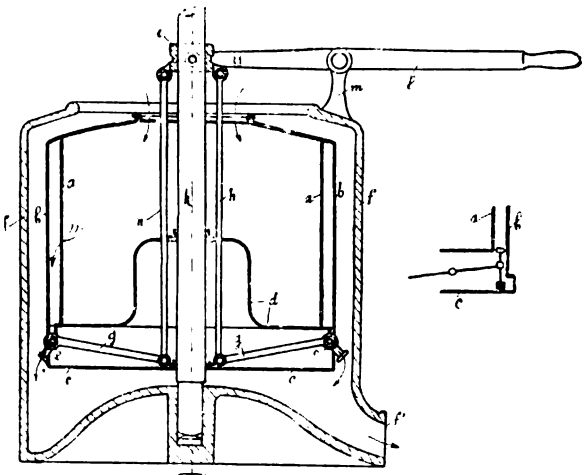
de glycérine (1 k. par m³) ; on essore et sèche. La matière destinée à la fabrication de la cellulose est blanchie.

TEINTURE. — **Transformations apportées aux essoreuses permettant de les utiliser facultativement comme machines à imprégner pour le mordançage des fibres textiles, la teinture et autres usages** [*Marot*] (B. F. 278442, 31 mai-20 sept. 98).

Autour du panier d'une essoreuse ordinaire, on place une enveloppe *b* pleine (fig. 29) ayant un fond *c* placé au-dessous de celui *d* de la turbine.

Ce fond *d* est percé d'ouvertures en communication avec les robinets *e,e* débouchant à l'extérieur

Fig. 29.



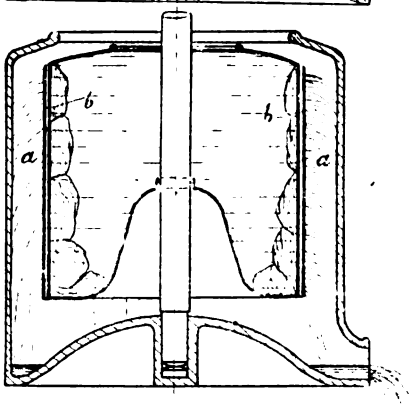


Fig. 30. Fig. 30 *bis*.

de l'enveloppe *b* et à l'intérieur de l'enveloppe *f* de la machine.

Pour mordancer les fibres, on les place sur le fond *d*, on ferme les robinets *e,e*, en agissant sur le levier *l*, et on introduit le liquide par l'ouverture centrale de l'enveloppe *b*. Le liquide pénètre lentement, par les fibres et par les robinets *e,e*, on l'évacue dans l'enveloppe *f* d'où on le recueille par *f'* ; on encre ensuite comme à l'ordinaire en laissant les robinets *e,e* ouverts.

Addition du 30 juin-20 oct. 98.

Le mécanisme supplémentaire ajouté aux encreuses est remplacé par une bande d'étoffe *b* (fig. 30) : drap, feutre ou toile perméable qui empêche le liquide contenu à l'intérieur de l'encreuse de s'échapper avec une grande vitesse.

Procédé de teinture en pièces par la projection des produits employés dans la teinture [*Corron*] (B. F. 279462, 6 juill.-20 oct. 98).

B est un serpentin plan projetant le liquide sur

Digitized by Google

une pièce qui a pour point d'appui le tourniquet cylindrique A (fig. 31).

La figure 32 donne le détail de ce serpentin fixé sur l'arbre D avec lequel il tourne; un joint à frottement le relie au tuyau F qui reçoit le bain de teinture à l'aide d'une pompe. Les supports en bois M,N qui maintiennent le serpentin reçoivent les

Fig. 31.

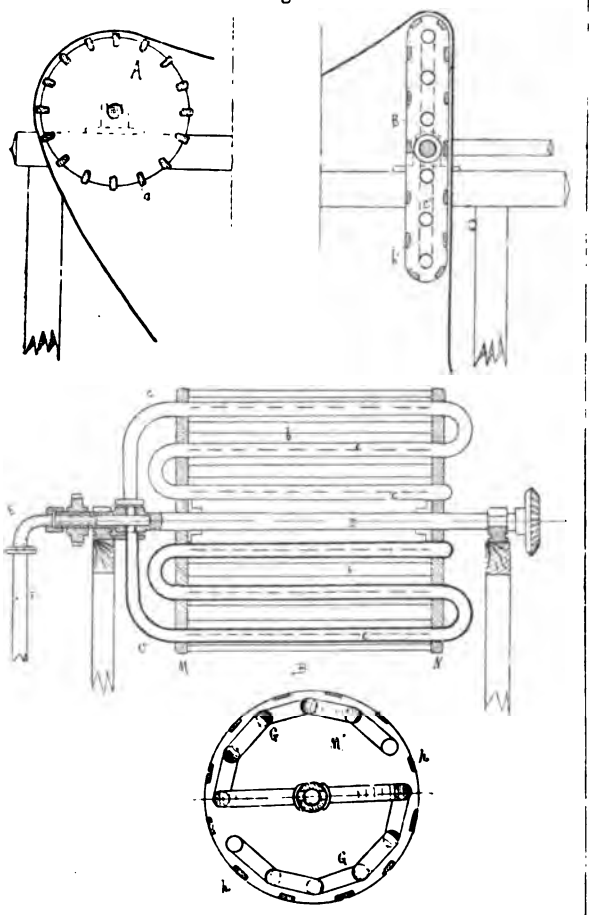


Fig. 32. Fig. 33.

baguettes *b* qui retiennent l'étoffe à une distance convenable du serpentin.

Le liquide s'échappe du serpentin par des lèvres *e,e* et est projeté sur la pièce qui se déplace par le mouvement de rotation dudit serpentin, ce qui augmente la pénétration du bain de teinture dans les pores de la pièce à teindre et par suite augmente le rendement de la machine. En outre, toutes les opérations peuvent se faire dans la même barque en changeant seulement les liquides.

La figure 33 représente une autre forme de serpentin dont le mode d'action est le même que le serpentin plan.

Production de doubles teintes et d'effets de crépon sur tissus de laine [*Man. Lyon*] (B. F. 279381, 1er juill.-18 oct. 98).

On tisse de la laine chlorée avec de la laine non chlorée et on teint ensuite; la laine chlorée devient plus foncée que l'autre. Pour obtenir des effets de crépon, le tissu précédent est teint avec des acides ou des alcalis.

Procédé pour l'obtention de doubles teintes sur tissus tout soie ou mélangés [*Mercier et Chaumartin*] (B. F. 275438, 3 mars-10 juin 98).

On décreuse, engalle, avive, passe en bichlorure d'étain, fixe et lave la soie en flottes; cette préparation sert de mordant avec certaines matières colorantes et de réserve avec d'autres. Par exemple: si on décreuse un tissu dont la trame est préparée de cette façon et la chaîne de soie grège crue, et qu'on la teigne en bleu méthylène, un avivage suffira à enlever à la chaîne sa teinte bleue, et on pourra la teindre en rose par un passage en rhodamine qui n'altérera pas sensiblement le bleu de la trame.

Addition du 16 juin-10 oct. 98.

Application aux fibres animales ou végétales, laine, coton, etc., du procédé ci-dessus.

Addition du 9 juillet-26 oct. 98.

Le traitement au tannin et sel d'étain peut s'effectuer en un seul bain contenant le tannin avec addition postérieure de sels d'étain ou inversement. On peut aussi imprimer des réserves plastiques sur le tissu non préparé, et le traiter ensuite, ou encore imprimer du tannin et traiter ensuite par le sel d'étain.

Enfin le traitement permet de charger avec de forts rendements les fils qui l'ont subi.

Addition du 21 juill.-8 nov. 98.

Pour éviter une coloration jaunâtre à la fibre traitée selon le brevet principal: 1° on supprime dans le décreusage la soude ou tout alcali employé pour précipiter les sels calcaires; 2° on passe à froid dans un bain faible de carbonate de soude S, ou avive avec HCl ou SO^4H^2.

Tous les sels d'étain peuvent être employés, après le passage en tannin.

Machine continue à force centrifuge pour dégraisser, laver, essorer, sécher, teindre, dégorger, blanchir, épailler, etc., les tissus et les fils [*Saint-Germain*] (B. F. 286454, 13 août-22 nov. 98).

Sur un tube perforé horizontal T tournant à grande vitesse à l'intérieur d'un tambour fermé X (fig. 34),

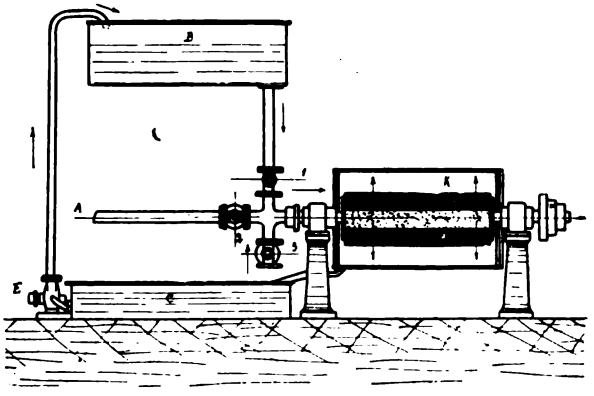


Fig. 34.

on enroule l'étoffe ou les fils à traiter. Ce tube est mis en communication par un branchement multiple avec 1° un bac B contenant le liquide dégraissant ou l'eau pure pour le lavage, 2° l'air libre L, 3° l'air chauffé A. Une pompe E remonte dans le

Digitized by Google

bac F le liquide qui, après avoir agi sur le textile, s'est écoulé dans le bac C. On se rend compte comment, avec cet appareil, on peut dégraisser, laver, teindre, sécher, en mettant successivement le tube T en communication avec le liquide voulu ou l'air chaud.

Procédé et machine pour sécher le fil en écheveaux [*Monforts*] (B. F. 281016, 31 août-8 déc. 98).

Les porte-fils *gg* sont montés sur des chaînes sans fin, guidées dans l'appareil (fig. 35). L'une des barres de chaque paire de porte-fils est placée dans des crochets fixes *f*, tandis que la barre opposée repose dans des crochets rotatifs *o* qui possèdent au delà de leur point de rotation un bras *a*. Sous l'action du ressort *e*, les crochets *o* sont maintenus dans une position telle que le fil subisse une tension. Au bâti de la machine, dans le chemin des bras *a*, sont adaptées en outre des butées *s*. Lorsque les chaînes se meuvent avec les barres *g* qui portent les écheveaux de fil *b*, les bras *a* viennent rencontrer les butées *s* qui les arrêtent. Les crochets *o* tournent alors et les écheveaux de fil sont détendus par ce fait.

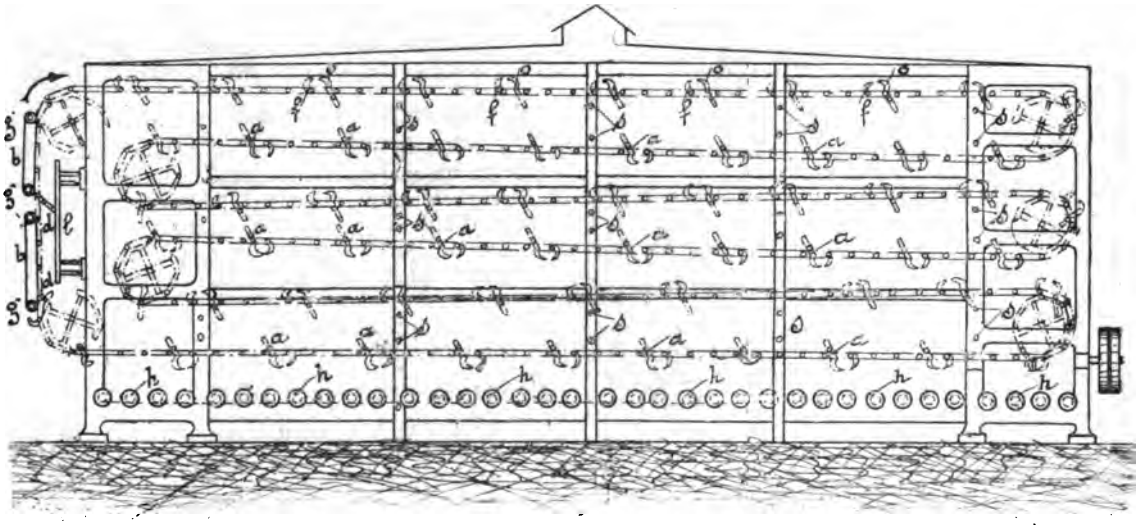


Fig. 35.

Quand la butée *s* lâche le bras *a*, le crochet *o* et la barre *g* qu'il porte sont lancés en avant, sous l'action du ressort *e*. Sous l'impulsion de cette course rapide, les écheveaux de fil reçoivent une secousse violente et sont maintenus de nouveau à l'état tendu. Pendant les secousses, les porte-fils reçoivent en outre de petits mouvements tournants qui, par la répétition des secousses, se multiplient, de façon que le point d'application des écheveaux sur le porte-fil varie constamment, et toutes les parties de l'écheveau subissent ainsi l'action directe de l'air chaud.

IMPRESSION. — **Imitations de tissus par impression** [*Sherwood et Halbroch*] (B. F. 280795, 23 août-1er déc. 98).

On encre la surface d'un tissu avec la couleur voulue et on applique dessus, avec une presse à imprimer, le papier sur lequel on veut reproduire.

Tissus chinés ou mélangés produits exclusivement par impression [*Schneider*] (B. F. 281366, 13 sept.-16 déc. 98).

On emploie des cylindres imprimeurs dont les gravures se dirigent en sens opposé, et produisent des dessins brouillés ou variés indéfinis. Pour les chinés sur fond de couleur, on produit celui-ci à l'aide d'une gravure si fine que l'on ne peut en distinguer le dessin.

APPRÊTS. — **Traitement des fécules et autres matières amylacées, par les chlorites et les hypochlorites alcalins, à l'effet d'en obtenir un produit gommeux et gélatineux appelé « Vosgeline »** [*Brueder et Cie*] (B. F. 279661, 13 juill.-25 oct. 98).

100 k. fécule délayés à froid dans 80-90 l. d'eau sont traités à froid par 8-10 l. d'hypochlorite de potasse, pendant quelques heures, on laisse déposer, décante, sèche d'abord à 50° C., puis à l'étuve entre 60 et 100° C., suivant la transformation cherchée. Le produit assimilateur, délayé dans l'eau chaude, s'épaissit d'abord, puis se liquéfie pour donner des solutions semblables à de la gélatine.

Si le traitement, au lieu de se faire en milieu alcalin, se fait en milieu acide, on n'obtient pas du tout le même résultat ; aussi, si l'on opère sur des substances comme l'amidon de maïs qui renferme toujours de l'acide sulfureux, il faut d'abord les traiter par un alcali, de préférence le peroxyde de sodium.

Perfectionnement dans les laineuses [*Sté Oberlansitzer. Webstuhl. Fabrik.*] (B. F. 280326, 4 août-18 nov. 98).

Les tourillons des cylindres à loquet *c* (fig. 36) engrènent avec les coussinets *a*, lesquels glissent dans des échancrures ou coulisses radiales *d* du tambour *e*. Chaque coussinet *a* est accouplé par un tourillon *f* à une bielle *g*, accouplées deux à deux à un disque *k* au moyen de tourillons *h*. Le disque *k* peut osciller autour de l'axe *i* du tambour *k* à l'aide de l'excentrique *l* fixé sur le tambour *e*. L'excentrique

Digitized by Google

est accouplé au moyen du tourillon *o* au bras *p* fixé au disque *k*.

De cette façon, les cylindres à loquet *c* ont un mouvement automatique de va-et-vient dans une direction radiale et tangentielle.

Le tourillon *m* de l'excentrique *l* pourrait aussi être

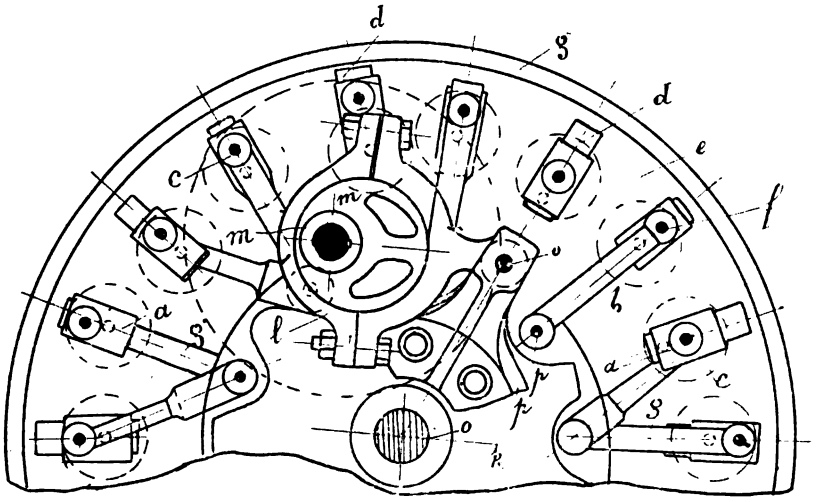


Fig. 36.

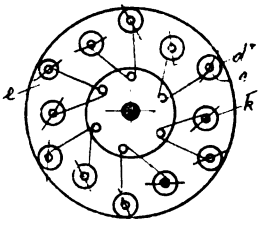


Fig 37.

soutenu par un bras *s* fixé à l'axe *i* du tambour *e* au lieu d'être soutenu par ce tambour lui-même (fig. 37).

ÉCHOS ET NOUVELLES

École de chimie et de physique de la Ville de Paris. — Sa reconstruction.

Le Conseil municipal de Paris vient de voter une somme de 1 300 000 francs pour la reconstruction de l'Ecole municipale de physique et de chimie. C'est un succès pour le nouveau directeur, notre éminent collaborateur, M. Lauth, qui a su faire partager aux conseillers municipaux sa confiance dans l'avenir de l'école et sa conviction des services qu'elle peut rendre, son enseignement étant résolument dirigé dans la voie de l'application de la chimie à l'industrie.

La nouvelle école occupera un emplacement de 8000 mètres carrés; elle sera construite très simplement, en briques et en fer, de façon à pouvoir facilement se prêter aux transformations incessantes nécessitées par les progrès continuels de la science. Les services de physique, principalement ceux d'électricité, — lumière, force, électro-chimie, etc., — seront grandement installés et outillés.

Université de Nancy.

La chaire de chimie de l'Université de Nancy, qui était occupée par notre savant collaborateur, M. Haller, directeur de l'Institut chimique, vient d'être dédoublée. La chimie organique reste confiée à M. Haller, la chimie minérale sera professée par M. Guntz, qui était déjà professeur adjoint à la Faculté des sciences de Nancy.

Conservatoire des Arts et Métiers.

Par décret de M. le ministre du commerce et de l'industrie, en date du vendredi 20 janvier, M. Fleurent, docteur ès sciences, ancien élève de l'École de chimie de la ville de Paris, est nommé professeur de chimie industrielle à cet établissement, en remplacement de M. Aimé Girard, décédé. Cette heureuse nouvelle sera commentée, étant donné que l'Académie des sciences avait présenté M. Joannis, ancien élève de l'Ecole normale, en première ligne, par 40 voix contre seulement 17 à M. Fleurent.

École de chimie industrielle de Lyon.

Notre sympathique collaborateur M. Seyewetz, l'un des auteurs du bel ouvrage : *La chimie des matières colorantes artificielles*, me signale très aimablement l'omission qui aurait été faite, dans les articles publiés dans la *Revue* sur l'*Enseignement pratique de la chimie*, de l'École de chimie industrielle de Lyon, dont il est sous-directeur et M. Vignon directeur. A l'appui, il m'envoie un résumé du programme de cette École; je le publie avec plaisir.

1er Année. — Chimie minérale. Préparations et analyses.

2e Année. — Préparations organiques, analyses minérales appliquées et analyses industrielles des produits organiques.

3e Année. — Consacrée exclusivement à la préparation des matières colorantes, à l'analyse élémentaire quantitative, poids moléculaires, analyses des combustibles, des tissus, des couleurs.

Il y a par jour sept heures d'exercices pratiques complétés par les cours de chimie de la Faculté, ainsi que des conférences de physique industrielle et des cours spéciaux pour les élèves de l'École (allemand, photographie).

Je dois faire remarquer que j'ai toujours eu en vue la création d'une école, non pas à proprement parler de chimie industrielle, mais de chimie *spécialement appliquée aux arts de la teinture et de l'impression des fibres textiles*. Je me suis expliqué sur la façon dont cette école devrait être établie et j'ai insisté sur l'utilité d'y introduire comme professeurs des hommes du métier, à côté d'hommes de science.

Il ne s'agit pas, en effet, d'une école purement pratique avec quelques notions théoriques comme il en existe une ou deux en France, mais d'un enseignement alliant la pratique avec la théorie, la *haute* théorie, et les connaissances chimiques les plus étendues.

Il n'existe rien de pareil en France, et je suis persuadé que la création, *bien comprise* et *bien conduite*, d'une telle école, rendrait d'immenses services aux industries de la teinture, de l'impression et autres connexes.

L. L.

Digitized by Google

L'Association des Teinturiers de Bradford (*Journal of the Soc. of Dyers et Col.*, déc. 1898, p. 266) qui vient d'être formée, comprend 98 °/₀ des teinturiers du district (23 sociétés différentes). Le capital de la nouvelle association s'élève à 4 000 000 de livres sterling (100 millions de francs) divisé en actions. Chaque teinturerie restera sous la direction de ses propriétaires antérieurs. Cette association possédera pour ainsi dire un monopole; cependant elle annonce que son intention n'est pas d'augmenter les prix... pour le moment!

L'initiative prise par l'Association des teinturiers de Bradford est sur le point d'être suivie par les établissements d'impression d'Angleterre et d'Écosse.

Le *Dyer and Calico Printer*, dans son numéro du 20 janvier, assure en effet, qu'à la suite de réunions tenues à Manchester et à Glasgow, sous les auspices de la *Calico Printers Association*, d'importants établissements représentant 600 machines à imprimer sur 900 que compte la Grande-Bretagne, se sont mis d'accord pour se syndiquer. Ils ont calculé que le capital à réunir devait s'élever à 225 ou 250 millions.

JURISPRUDENCE

LICENCES OBLIGATOIRES DE BREVETS EN GRANDE-BRETAGNE. — Procès Levinstein contre Meister Lucius(1). — Depuis quelque temps, une campagne est menée en Angleterre en vue d'une réforme de la loi sur les brevets, et l'on peut considérer la pétition de la société Levinstein comme un premier incident dans cette voie. M. Ivan Levinstein était soutenu par la Chambre de commerce de Manchester, qui a même souscrit à une partie des frais (estimés à 50 000 fr.) occasionnés par le procès dont les débats ont duré onze jours.

Il existe dans la loi anglaise sur les brevets de 1883 un paragraphe (22) qui n'avait pas encore reçu de sanction pratique; il est ainsi libellé : « Si sur la pétition d'une personne intéressée il est prouvé au Board of Trade (conseil supérieur de commerce) que par suite du refus d'un possesseur de brevet d'accorder une licence dans des termes raisonnables;

« Si *a*, le brevet n'est pas exploité dans le Royaume-Uni ou si *b*) les désirs du public se rapportant à l'invention ne peuvent pas être satisfaits, ou si *c*) quelqu'un se trouve empêcher d'exploiter ou d'employer une invention de la façon la plus avantageuse;

« Le Board of Trade pourra ordonner au possesseur du brevet d'accorder une licence dans les conditions qui lui sembleront justes suivant la nature de l'invention et les circonstances. »

C'est sur les clauses *a*) et *c*) que M. Levinstein a basé sa pétition. Il a montré que pour la préparation des colorants directs brevetés par lui (nos 20523 et 20548 de 1895; et nos 7596, 17064 et 17065 de 1896), l'emploi d'acides naphtol et aminonaphtol-sulfoniques brevetés par la société de Hœchst (E. P. 15176 et 9642 de 1889) était nécessaire.

Aussi, à la suite des débats, le Board of Trade décidait qu'une licence serait accordée au demandeur pour la préparation des produits décrits dans les brevets 9612 et 15176 de 1889, jusqu'à l'extinction de ces brevets dans les conditions suivantes : payement d'un demi-penny (environ 0 fr. 05) par livre avoir du poids de produits fabriqués d'après ces brevets, le montant minimum à payer annuellement devant atteindre 250 livres sterling (6250 fr.).

(1) *Reports of Paten*, etc., *cases*, 7 déc. 1893, p. 733.

Ces conditions étaient d'ailleurs suggérées par M. Levinstein.

Il convient d'ajouter que la fabrication de l'ac. aminonaphtolsulfonique γ, dont il s'agit dans le brevet 15176, est libre dans tous les pays excepté le Royaume-Uni.

Dans une communication à la *Society of Chemical Industry* (*Journal of*, 1898, p. 319), M. Ivan Levinstein exposait lui-même l'origine de ce procès.

Il compare d'abord l'industrie anglaise à l'industrie allemande, dont les principaux avantages seraient : 1° la main-d'œuvre meilleur marché; 2° frais de transports plus faibles; 3° alcool pur à bon marché (alc. éthylique et méthylique); 4° impôts et taxes moins lourds; 5° lois sur les brevets favorables aux inventeurs et aux industries nationales. Tandis que les avantages que possède l'industrie anglaise seraient : 1° système de libre échange; 2° combustible à bas prix; 3° matière première à bon marché; 4° position géographique favorable. Puis suit l'historique de démarches et de députations en vue d'une modification du paragraphe 22 de la loi de 1883 sur les brevets, loi non seulement insuffisante et inférieure aux lois correspondantes françaises et allemandes (1), mais dont les termes mêmes (*default*, que nous avons peut-être altéré et précisé en le traduisant par *refus*, et *worked*, etc.), sont vagues et ambigus.

De fait, au moins 600 brevets sur les produits dérivés du goudron auraient été accordés en Angleterre de 1891 à 1895 à des étrangers et n'y seraient pas exploités. Le Board of Trade aurait exprimé le désir que quelques demandes de licences lui soient adressées concernant des brevets non exploités dans le Royaume-Uni afin de lui prouver qu'avec la loi actuelle les besoins ou les intérêts du public anglais n'étaient pas satisfaits ou sauvegardés. D'où le procès précédent. R. L.

(1) D'après les lois française [article 32 (2)] et allemande (paragraphe II), l'inventeur est privé de tous ses droits lorsque ses brevets ne sont pas exploités respectivement dans les deux ou trois années qui suivent leur acceptation.

CORRESPONDANCE

Expériences sur la résistance des couleurs à la lumière.

Notre collaborateur, M. J. J. Hummel, professeur de teinture au Yorkshire College de Leds, nous fait remarquer, avec raison, un oubli que nous nous empressons de réparer. Le travail très important de l'action de la lumière sur les couleurs que nous avons publié dans notre dernier numéro, a été cuté par son laboratoire, et c'est lui-même qui, comme secrétaire de la commission, a soumis le rapport annuel à l'Association anglaise pour l'avancement des sciences.

Réminiscences d'un chimiste coloriste.

M. Sansone nous écrit que dans son article, il s'est glissé une petite erreur.

Martius a bien été élève et assistant d'Hofmann, mais à Berlin et non à Manchester, dans la maison Robert Dale et Cie. Il fut au contraire chimiste de cette maison.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

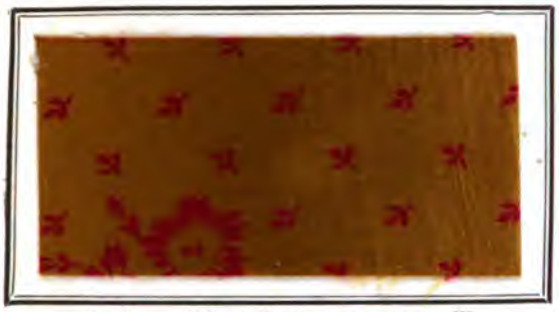
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 26. Tome III. 1er Février 1899.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° III.

Sels couleurs W. (*Kalle et Cie.*)



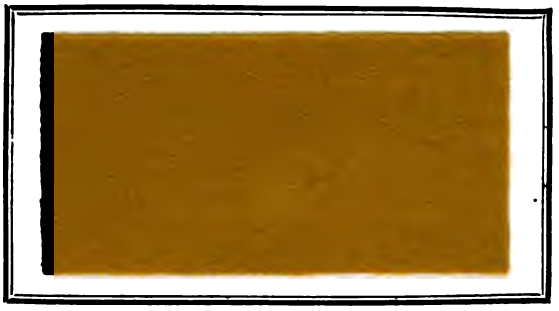
N° 13. — **Sel couleur pour Jaune W** sur mi-soie avec enlevage rouge.

N° 14. — **Sel couleur pour Brun W** sur coton avec réserve jaune.

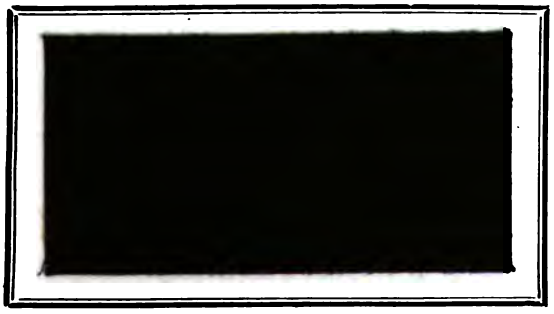
N° 15. — **Sel couleur pour Noir G W** avec enlevage blanc, fond **Bleu naphtamine 5 B.**

N° 16. — **Sel couleur pour Vert.**

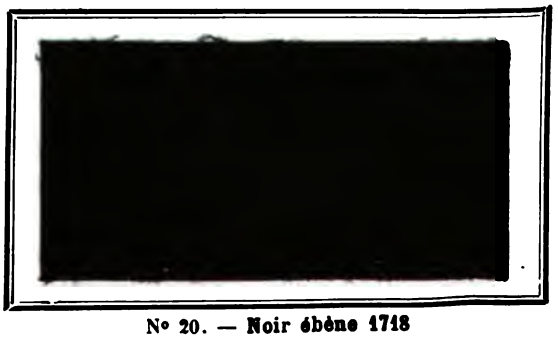
N° 17. — **Benzovert foncé (2 0/0)** sur mi-laine (Bayer et Cie).



N° 18. — **Jaune au chrome G (1 0/0)** sur laine (Bayer et Cie).



N° 19. — **Noir Carbide** sur mi-laine (*Ind. chim.*, Bâle).



N° 20. — **Noir ébène 1718** sur mi-laine (*Ind. chim.*, Bâle).

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année — N° 27. — Tome III — 1er mars 1899

LES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION EN 1898 (1)

Par M. A. BUNTROCK.

Nous suivrons la même division que pour notre étude concernant l'année 1897 (2); disons de suite que les innovations n'ont pas été nombreuses dans les arts qui se rattachent aux matières colorantes, ce qui a eu lieu surtout pour certaines branches de cette industrie qui, par un élan subit dans les dernières années, avaient atteint un degré de perfection limité par l'état actuel de la science et par les moyens d'ordre mécanique mis à leur disposition.

Dans le chapitre relatif au *mordançage de la laine*, il n'y a guère que le procédé Seidel (3) qui mérite d'être mentionné. Ce procédé a pour but d'utiliser les saumures-déchet résultant de la préparation de la cellulose par l'acide sulfureux; en ajoutant du sel marin à ce liquide, on arrive à isoler un composé organique soufré, la « lignorosine », et ce composé ainsi que la saumure primitive peuvent remplacer le tartrate, l'acide lactique, le bisulfate de soude, etc., employés pour le mordançage de la laine au chrome ou à l'alumine.

On n'est pas encore d'accord sur la valeur de ce produit; en tout cas, le bas prix de ces déchets est le seul avantage marqué jusqu'ici ; d'autre part, la valeur réductrice en est très variable, ce qui complique beaucoup le mordançage rationnel.

Dans le chapitre final concernant les progrès réalisés dans l'impression, nous aurons l'occasion d'étudier les procédés reposant sur l'emploi des produits chimiques qui augmentent le pouvoir absorbant de la laine pour les colorants ou qui provoquent un retrait de la fibre.

Le blanchiment du coton.

J. Erban et L. Pick ont construit une chaudière pour le débouillissage du coton, très ingénieusement conçue; pour atteindre un blanchiment parfait, il est nécessaire de faire bouillir très longtemps la marchandise, parce que le liquide ne la traverse pas uniformément, il suit toujours le chemin qui lui offre le moins de résistance. Les inventeurs y ont remédié par une chaudière assez compliquée dont la description serait trop longue; elle est construite par la maison Zittaner Maschinenfabrik, anciennement A. Kiesler et Cie, à Zittau (Saxe).

Mercerisage.
Production d'un brillant soyeux sur coton.

Avant de passer aux procédés nouveaux publiés en 1898, qui visent la production d'un brillant soyeux sur coton, par mercerisage, nous croyons utile de faire connaître à nos lecteurs l'état actuel des choses concernant le procédé Thomas et Prévost, au point de vue des brevets allemands; un exposé succinct de cette lutte acharnée caractérisera la manière d'envisager ces questions du Patentamt de Berlin : on en profitera en France autant qu'en Allemagne.

La revendication du brevet déposé en Allemagne le 24 mars 1895, accordé au mois de mars 1896 (n° 85564), concernant « le mercerisage des fibres végétales à l'état tendu » est conçue en ces termes : Innovation dans le mercerisage des fibres végétales à l'aide des alcalis caustiques ou des acides, caractérisée par le fait que la fibre, soit comme tissu, soit comme écheveaux, est soumise à l'état fortement tendu à l'action des caustiques ou des acides et que, cette tension persistant, elle est lavée jusqu'à ce que la tension intérieure de la fibre ait cessée, ce qui a pour but d'en éviter le retrait.

Dans la description de ce brevet 85564, les inventeurs avaient mentionné spécialement le mercerisage des tissus mixtes coton et soie à l'état tendu; malheureusement, cette indication n'est pas contenue dans la revendication ci-dessus, et en Allemagne les droits découlant du

(1) Reproduction formellement interdite sans autorisation spéciale.
(2) *R. G. M. C.*, 1898, p. 177, 216, 292, 345.
(3) *R. G. M. C.*, II, p. 360.

Digitized by Google

brevet sont limités strictement au texte de cette revendication.

La revendication du brevet additionnel au n° 85564 du 4 septembre 1895 était d'abord conçue en ces termes : Le procédé du brevet principal est modifié en ce sens que les fibres végétales à l'état d'écheveaux ou à l'état de tissu sont traitées sans tension par les alcalis ou les acides ; la marchandise rétrécie et encore imprégnée du liquide mercerisateur est étirée jusqu'à sa longueur primitive et lavée dans cet état tendu jusqu'à ce que la tension intérieure de la fibre ait cessé.

Plus tard, cette revendication fut modifiée, en sorte que la revendication définitive du brevet additionnel au n° 85564 déposé le 9 septembre 1895, accordé le 4 avril 1898 sous le n° 97664, était ainsi conçue :

Une modification du procédé décrit dans le brevet allemand 85564 et dans le brevet anglais 4452[90] concernant le mercerisage du coton sous tension, caractérisée par le fait que le coton imprégné de soude caustique est soumis à une tension notablement supérieure à celle à laquelle on le soumettait couramment jusqu'ici dans le même but avec les machines en usage dans la teinture en pièces ou en écheveaux, de façon qu'il soit possible d'étirer même le coton à fibres très longues ainsi que le coton fortement filé jusqu'à sa longueur primitive et au delà, la fibre acquérant par ce mercerisage sous tension un brillant soyeux durable, par suite d'une modification de sa structure.

Thomas et Prévost ont fait remarquer — c'est un point très important — que les filés peu serrés provenant d'une fibre très courte n'exigeaient qu'une faible tension pour reprendre la longueur primitive, et que les fibres composant ces filés se déplacent facilement dans le sens de la longueur; il en est de même lors du mercerisage de ces fibres : les fibres ne font que glisser les unes sur les autres et par conséquent elles ne changent ni de longueur, ni de structure; en étirant ces filés, on ne changera rien à cet état de choses, le coton sera bien mercerisé, il absorbera mieux les colorants, etc., en un mot il ressemblera tout à fait au coton mercerisé en fibres, c'est-à-dire qu'il sera dépourvu de lustre soyeux.

Au contraire, dans les filés serrés provenant d'un coton à fibres longues, les différentes fibres ne peuvent se déplacer que très difficilement dans le sens de la longueur, ce qui a pour effet de leur faire subir une augmentation de longueur lorsqu'on mercerise les filés à l'état tendu ; il est évident que cette augmentation de longueur des fibres mêmes exigera une tension plus forte que le simple déplacement des unes sur les autres. En même temps, cet allongement de la fibre provoquera un lissage de sa surface dans le sens de la longueur et une transparence plus prononcée des couches superficielles de la fibre; ses propriétés optiques subiront un changement profond, elle réfléchira la lumière comme la soie.

De plus, font remarquer Thomas et Prévost, le mercerisage des filés serrés à fibre longue à l'état tendu fait l'objet de leur nouveau brevet 97664, tandis que le mercerisage des filés ordinaires à fibre courte à l'état tendu rentre dans le brevet anglais Lowe 4452[90] ainsi que dans le premier brevet (annulé) 85564 de Thomas et Prévost.

Cette objection, si elle s'appliquait rigoureusement au brevet anglais Lowe, donnerait une explication bien simple du fait que Lowe n'a eu aucun succès avec son brevet; ensuite elle expliquerait aussi pourquoi, chose étrange, Thomas et Prévost eux-mêmes ne disent pas un mot, dans leur premier brevet 85564, de la production d'un lustre soyeux sur le coton mercerisé à l'état tendu. Il faut donc bien admettre que Thomas et Prévost se soient servis d'une autre matière première lors de leur premier brevet et que la production du brillant ne les a frappés que lorsqu'ils ont employé les filés convenables.

Dollfuss-Mieg à Mulhouse et Spindler à Berlin déposèrent une demande en nullité contre le brevet allemand 85564 ; leur demande s'appuyait sur l'article 10, § 1, de la loi sur les brevets du 7 avril 1891, parce que l'invention brevetée sous le n° 85564 ne présentait pas le caractère d'innovation exigé par la loi, le brevet anglais 4452[90] (Lowe) donnant une description assez détaillée du procédé pour en rendre l'exécution possible par un homme du métier; en somme, le brevet Thomas et Prévost ne concernerait qu'un procédé pour éviter le retrait du coton, procédé découlant directement du mercerisage connu et employé dès longtemps. La tension du coton durant le mercerisage et durant le lavage, ou immédiatement après le mercerisage pour empêcher le retrait, se trouve déjà indiquée dans le brevet anglais cité.

Par conséquent, le brevet en cause 85564 ne contiendrait rien qui mérità le nom d'innovation; la petite différence entre les deux brevets — Thomas et Prévost revendiquent l'emploi des alcalis et des acides, tandis que Lowe ne cite que des alcalis — serait sans importance.

Cette demande en nullité eut du succès et, dans la séance du 9 juillet 1898, le Patentamt annulait le brevet principal primitif n° 85564, y compris le mercerisage de la mi-soie (coton et soie), malgré les protestations de Thomas et Prévost qui essayèrent en vain de sauver au moins cette dernière partie du brevet.

Enfin, la Cour suprême de Leipzig confirma cette annulation le 21 janvier 1899, en admettant qu'en principe le mercerisage du coton à l'état tendu était décrit complètement dans le brevet Lowe; le mercerisage des tissus mixtes, au contraire, ne pouvait être breveté parce que la revendication du brevet en question 85564 n'en faisait pas mention.

Digitized by Google

Ainsi, il n'existe plus en Allemagne que le brevet 97664, qui est considéré comme brevet principal à présent; mais il est fort probable que ce brevet sera attaqué à son tour.

Modifications et innovations relatives au mercerisage du coton.

Procédé Wyser. — Préconise l'emploi d'un appareil spécial pour le mercerisage sous tension, qui présente vis-à-vis des appareils décrits plus bas l'inconvénient de tendre les écheveaux sans que ceux-ci soient animés simultanément d'un mouvement de rotation autour de l'axe correspondant (1).

Procédé Crépy. — Les filés ne sont pas immergés dans la soude caustique, mais ce liquide est déversé sur les filés par un tube d'affusion (2).

Procédé David. — Le coton saturé de soude caustique est neutralisé par l'acide carbonique à l'état tendu (3). Le coton neutralisé par CO^2 (ou du bicarbonate de soude) peut être étiré plus facilement que s'il avait été lavé à l'eau.

Autre procédé David. — Destiné particulièrement au mercerisage des tissus: la soude caustique est projetée sur l'un des côtés du tissu par affusion, tandis que l'autre côté communique avec un récipient dans lequel on a fait un vide partiel : la soude est aspirée à travers le tissu tendu (4).

Procédé Lecomte et Deprès. — Après l'imprégnation du tissu avec la soude caustique, il est enroulé sous tension sur un tambour perforé fonctionnant comme essoreuse; ensuite on y fait passer de l'eau sous pression (5).

Nous passons sous silence une douzaine d'autres « innovations » concernant le mercerisage et nous nous occuperons des améliorations apportées dans le courant de l'année aux procédés déjà connus; on dispose déjà d'un certain fonds d'observations pratiques dont nous allons énumérer les plus importantes.

En général, on se contente de merceriser pendant cinq minutes; il est préférable de laver avec de l'eau chaude.

Il est très avantageux aussi d'ajouter 5 % du poids de la soude caustique en alcool qui facilite singulièrement l'imprégnation proprement dite.

Lorsqu'il s'agit de tissus ou de filés très épais, on chauffe la soude caustique à 50°; le mercerisage a lieu alors en dehors du bain de mercerisage, c'est-à-dire lorsque le tissu imprégné de soude reprend la température de l'air ambiant.

La soude caustique employée marque généralement 30° B.; il est très important qu'elle ne contienne ni alumine ni oxyde de plomb ou autres oxydes métalliques qui empêcheraient la formation du lustre soyeux.

(1) B. F. 272994, *R. G. M. C.*, II, p. 336.
(2) E. P. 905698, *R. G. M. C.*, II, p. 328.
(3) B. F. 270437, *R. G. M. C.*, II, p. 205.
(4) E. P. 26247^{97}, et B. F. 271664, *R. G. M. C.*, II. p. 205.
(5) B. F. 270030, *R. G. M. C.*, II, p. 205.

Le mercerisage des filés.

Nous avons déjà décrit dans cette *Revue* (1) la machine à merceriser les filés de Kleinewefers fils; le diamètre du tambour supportant les écheveaux est de 37 centimètres; le nombre de tours est de 1600 à 2000 par minute et la production journalière de l'appareil fourni actuellement par M. Kleinewefers est de 300 k. Ajoutons qu'en Allemagne le brevet Kleinewefers a été déclaré dépendant du brevet 97664 de Thomas et Prévost.

La maison Thomas et Prévost se sert de la machine décrite dans son brevet et représentée par les figures 5, 6 et 7 de la *R. G. M. C.*, 1897, p. 89.

La machine de M. Cohnen à Grevenbroich (Allemagne) est représentée par les figures 38, 39 et 40 (Voy. aussi *R. G. M. C.*, 1899, p. 31, fig. 1 et 2).

On passe les écheveaux E sur les rouleaux C et C (fig. 38 et 39), la machine étant pourvue de

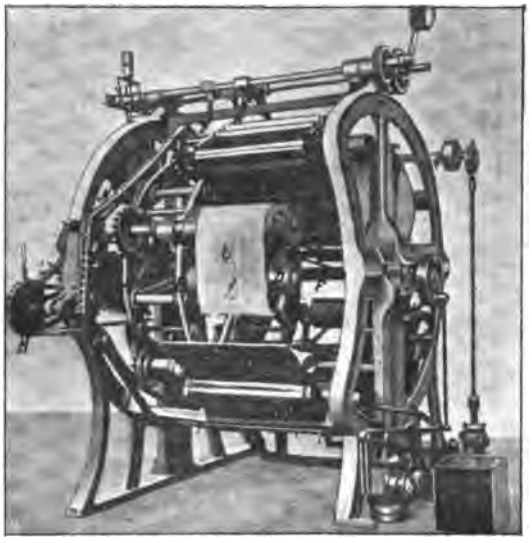


Fig. 38. — Machine Cohnen pour merceriser les filés.

6 paires de rouleaux pareils distribués symétriquement autour de l'arbre de couche principal. Les rouleaux C et D sont fixés aux disques annulaires A et B, tout en étant mobiles autour de leur axe propre; A et B sont fixés à l'arbre de couche F, dont la rotation a lieu par l'intermédiaire de G (fig. 39). F porte en outre une roue dentée K reliée par une chaîne sans fin à la roue H fixée sur l'axe M, qui est relié d'une part au rouleau C par l'intermédiaire des roues dentées O et des chaînes sans fin N, d'autre part à l'arbre de couche *lgh* dont le mouvement est réglée par la poulie régulatrice L. Par suite de la rotation, les rouleaux C et D sont constamment en mouvement, en même temps qu'ils

(1) *R. G. M. C.*, II, p. 221; III, p. 67.

Digitized by Google

sont soumis au mouvement circulaire autour de F qui a pour but de les faire plonger successivement dans la soude caustique. Le rouleau D a pour but de provoquer la tension nécessaire au mercerisage ; à cet effet, les rouleaux D sont fixés en excentrique, par l'intermédiaire d'un système de leviers, aux axes de rotation qui, tout en étant mobiles dans B, peuvent être éloignés ou rapprochés des axes de rouleaux C. Lorsque l'arbre de couche principal F est mis en mouvement, il entraîne les disques annulaires A et B jusqu'à ce que leur rotation soit arrêtée par la poulie régulatrice L ; cet arrêt aura lieu 6 fois pour une rotation complète autour de F; durant ce temps, la chaîne N passe sur les roues dentées O qu'elle met en mouvement en même temps que les rouleaux C qui y sont reliés. Mais, pendant que les autres rou-

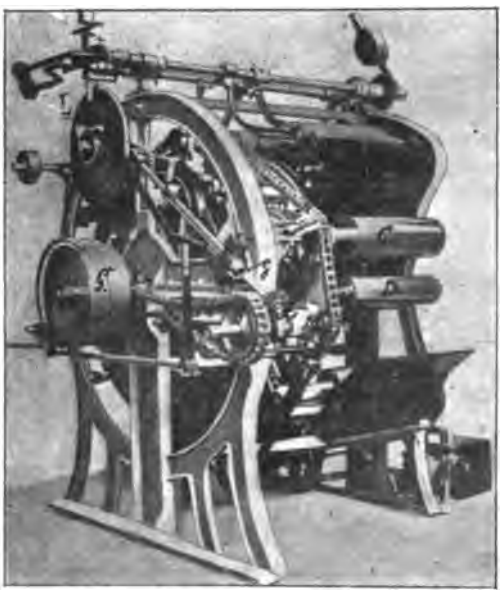


Fig. 39.

leaux sont en mouvement, le rouleau C, qui se trouve à un moment donné dans la position 1 (fig. 38), est immobile, car dans cette position la chaîne N ne touche pas la roue O, et c'est justement cette position que l'on choisit pour enlever et poser les écheveaux, surtout lorsque A et B sont arrêtés par la poulie régulatrice L. Dans la position 1, le rouleau E est assez rapproché de C, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de tension.

La marche de l'opération est donnée par la figure 40. Après avoir été posés durant l'arrêt de A et B, les écheveaux sont immergés dans le liquide *r* dans les positions 2 et 3, les filés étant constamment exprimés par les rouleaux *v*; dans la position 2, la tension des écheveaux n'a pas encore atteint son maximum afin de favoriser l'imprégnation des fils ; ce maximum n'est atteint que dans les positions 3 et 4, par suite de l'éloignement automatique de D par rapport à C. Dans la position 4, un rouleau presseur en caoutchouc exprime l'excès du liquide qui retourne dans le baquet ; en même temps, la tension est telle que la longueur primitive des écheveaux soit dépassée de 5 à 6 %; cette tension subsiste jusque dans la position 5, dans laquelle les filés sont lavés par l'eau déversée par le tuyau d'affusion *z*; l'arrivée de l'eau est réglée par la poulie régulatrice L, de façon qu'elle ne se produise que dans la position 5 ; dans la position 6, la tension diminue, l'eau de lavage est exprimée et recueillie dans le baquet W placé au-dessous de 5 et 6, qui reçoit en même temps l'eau d'affusion ; dans le but d'empêcher cette eau de rouler dans le baquet à soude caustique *r*, on a fixé au-dessous de 5 la rigole *x* qui est repliée automatiquement à chaque passage des rouleaux.

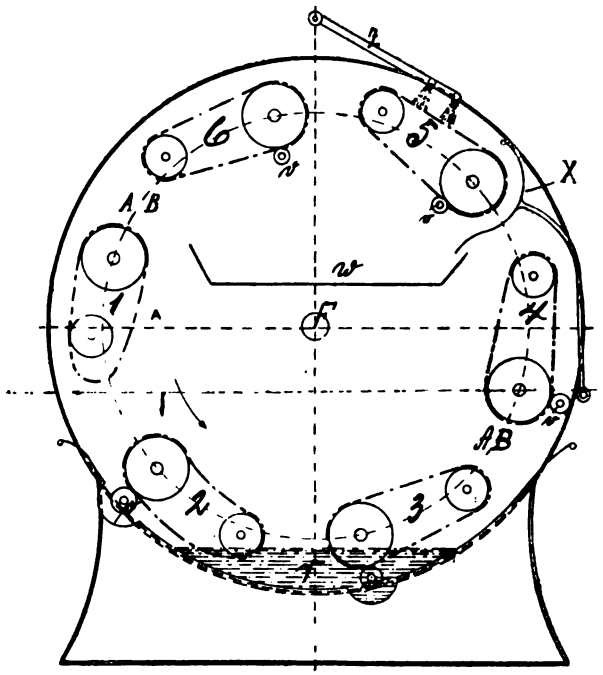


Fig. 40.

Lorsque les écheveaux mercerisés et lavés reviennent dans la position 1, on les détache pour replacer une nouvelle quantité de marchandise.

Elle produit de 200-300 k. de filés mercerisés.

Voici encore les deux machines Haubold jeune à Chemnitz.

La première de ces machines est représentée par la figure 41 ; après avoir garni les bras avec les écheveaux, on pose le tout dans un baquet renfermant de la soude caustique, de façon que les écheveaux soient submergés jusqu'au milieu. En faisant tourner les manivelles D, qui mettent en mouvement les bras A par l'intermédiaire d'une hélice, les filés sont imprégnés uniformément par le liquide ; la mercerisation achevée, on sort du bain de mercerisage et l'on fait reprendre aux écheveaux leur longueur primitive en les tendant par les manivelles C, qui, en se déplaçant sur les vis *c*, permettent d'agrandir la distance entre les bras A et B.

Digitized by Google

Il est évident que cette machine ne se prête qu'à une production très limitée.

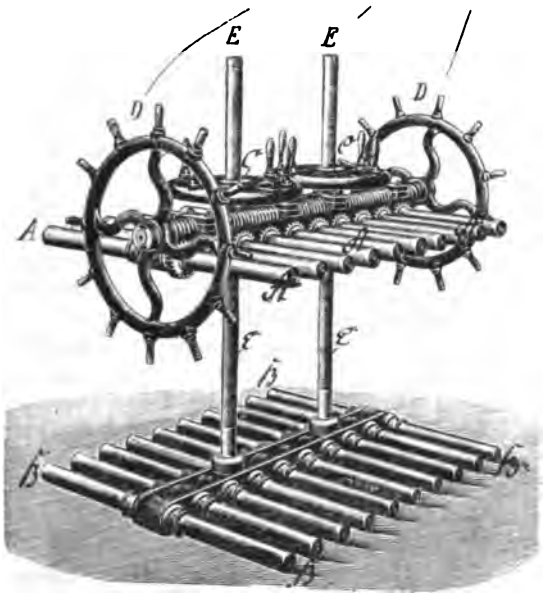


Fig. 41. — Machine Haubold pour merceriser les filés

Le mercerisage des tissus.

On sert le plus souvent du padding ou du foulard, sur lesquels on passe les pièces de manière à empêcher le retrait en longueur. Le rétablissement de la largeur primitive a lieu sur une machine à rames à pinces très solides; il est inutile de décrire une machine de ce genre et nous passerons de suite à la description d'un appareil à merceriser les tissus, représenté par la figure 42.

Le tissu passe d'abord sur les rouleaux à frein A, ensuite sur règle-guide *a*, *a*[1] et *b*, et sur l'élargisseur *z* pour arriver dans le baquet B en fer, mobile verticalement et renfermant la soude caustique.

Le tissu est guidé dans ce baquet par les rouleaux-guide en fer *c* et *d* garnis de pointes destinées à empêcher le rétrécissement de la marchandise durant le passage en soude caustique; ces rouleaux sont fixés au bâti principal pour faciliter le déplacement du baquet.

Après le passage en soude caustique, le tissu est exprimé par les rouleaux presseurs C, C[1] et D; il passe ensuite sur les rouleaux-guide *e* et *f*, également garnis de pointes pour maintenir la tension, et il arrive enfin sur la rame *ee*. Les trois rouleaux C, C[1] et D sont en fer, C et D étant garnis de caoutchouc; leur diamètre est de 224 mm. Il n'y a que le rouleau inférieur *c* qui soit fixe; tous les trois sont soumis à la pression de *x z*. La chaîne de la rame commence son

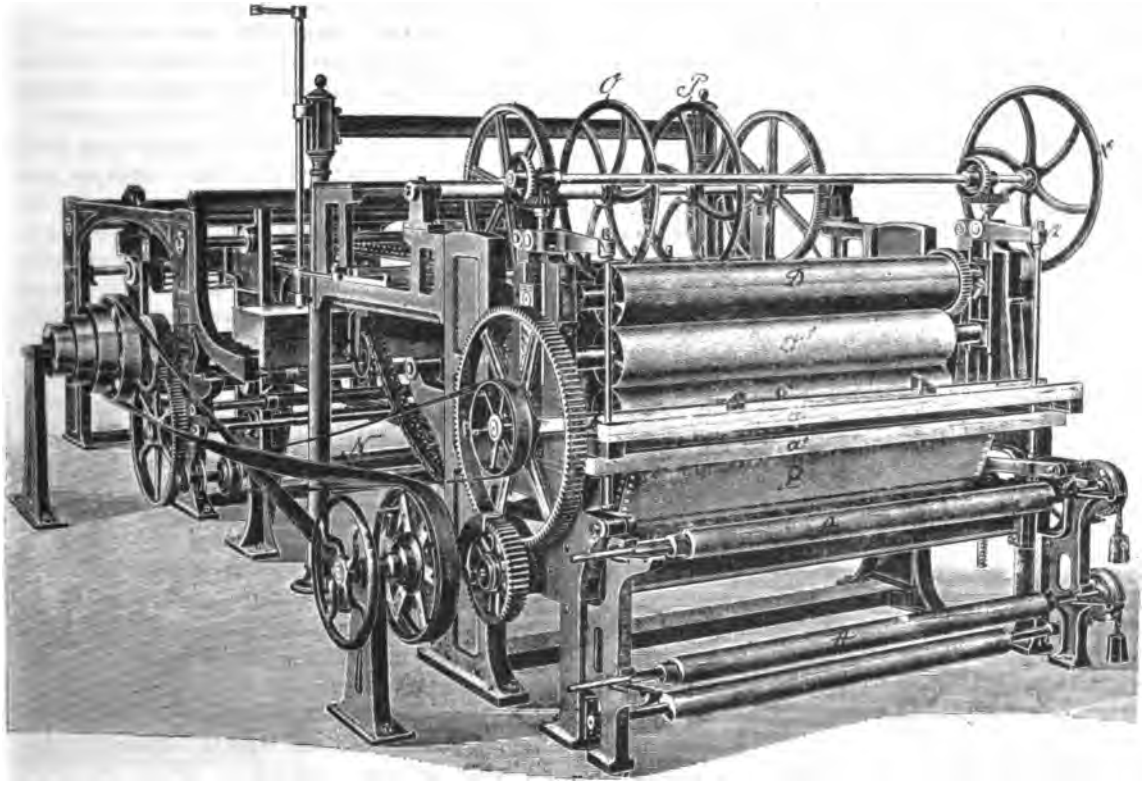


Fig. 42. — Machine Haubold pour merceriser les tissus.

action en F, passe en A, H, J, K, L, pour revenir en F; le tissu, fixé en F par les pinces de la rame, ne fait ce mouvement que jusqu'en J; là il se détache, il passe les rouleaux presseurs *g h* et s'enroule sur le cylindre M; avant d'arriver en J, la marchandise est passée dans le baquet NN renfermant de l'eau ou un acide étendu pour enlever la soude; NN est en ciment pour résister à l'action de l'acide; de plus, le tissu est encore soumis à l'affusion, qui a lieu

Digitized by Google

par les tubes *p*, *q*, *r*, *s*, *t*, *u*. Les manivelles O et P servent à étirer le tissu dans le sens de la largeur finale, celle-ci étant contrôlée et réglée par l'ouvrier placé au-dessus de F.

Le système Haubold, qui réunit le mercerisage et le ramage en une seule machine, est préférable à ce point de vue aux machines à opérations séparées, le passage d'une opération à l'autre s'effectuant automatiquement.

Le production journalière de cette machine est de 5 000 mètres.

Le mordançage du coton.

Le pouvoir absorbant du coton pour le chrome, assez peu prononcé dans les conditions ordinaires de mordançage, est considérablement augmenté lorsqu'on charge la fibre préalablement avec l'hydrate des métaux alcalino-terreux, les carbonates ou les tannates correspondants (carbonate de chaux, chaux, tannate de chaux). D'après F. Haber (1), on traite par exemple 100 k. de coton avec une quantité suffisante d'eau de chaux, on exprime, on lave et on passe dans un bain renfermant 12 k. de fluorure de chrome cristallisé; on maintient au bouillon pendant 2 heures. Si le coton est exposé à l'air après le lavage, mais avant le passage en chrome, l'acide carbonique de l'air transformera la chaux en carbonate. On peut procéder inversement, c'est-à-dire que le coton est mordancé au tannin d'abord, et on traite après avec de l'eau de chaux et du chrome, et c'est ce mode opératoire qui donne les meilleurs résultats; le pouvoir absorbant du coton passé en tannin et en chaux est tellement prononcé que 40 gr. de coton absorbent complètement le chrome contenu dans une solution de 2 gr. 5 de fluorure de chrome dans 3/4 de lit. d'eau.

LA TEINTURE ET LES COLORANTS NOUVEAUX

Nous commencerons par l'énumération et la critique des colorants nouveaux de l'année 1898, et finalement nous passerons en revue les innovations dans les procédés de teinture.

Colorants teignant la laine en bain acide.

Dans notre étude concernant les progrès réalisés en 1897, nous avons traité séparément les colorants se teignant en bain acide qui unissent bien ; nous maintiendrons cette division dans le présent aperçu, vu la haute importance du pouvoir égalisateur dans l'art de la teinture.

a) *Colorants unissant bien.* — Un des produits les plus importants de cette catégorie est l'*alizarine saphirol B* (*Bayer*), à cause de sa solidité et de la pureté de sa nuance d'un bleu neutre très vif (2). Le pouvoir égalisateur de l'alizarine saphirol est le même que celui du carmin d'indigo, c'est-à-dire qu'il teint la laine uniformément, même en bain très acide (teinture des étoffes pour dames, des cachemires, etc.) et au-dessous du point d'ébullition, le bain de teinture étant d'ailleurs épuisé complètement. La solidité à la lumière est supérieure à celle de tous les autres colorants acides pour laine; le bleu est solide au soufrage et assez solide au lavage; il ne décharge pas au frottement, ce qui est à considérer, les colorants bleus pour laine jouissant de cette qualité étant assez rares. La solidité aux acides et aux alcalis est ordinaire. Sur laine chromatée ou sur fluorure de chrome, l'on obtient des nuances moins vives et plus verdâtres, mais la résistance au foulon est considérablement augmentée.

L'alizarine saphirol B est employée pour nuances simples et surtout pour couleurs modes grand teint en tous genres, les fils de coton des lisières du tissu restant intacts; de même dans la teinture de la demi-soie (laine et soie) la soie n'absorbe que des traces des colorants, propriété que l'alizarine saphirol ne partage qu'avec un seul colorant bleu : le carmin d'indigo. Dans l'impression sur laine et dans l'article Vigoureux, le colorant en question a été appliqué avec succès.

Quant à l'impression sur coton, il est avantageux d'ajouter des composés d'alumine et de chaux; toutefois, les nuances obtenues ne sont pas bien solides au lavage, bien que la solidité à la lumière soit aussi bonne que sur laine ; le colorant en poudre laissant à désirer, la maison Bayer a lancé une marque plus soluble spéciale à l'impression : l'*alizarine saphirol B en pâte*.

L'alizarine saphirol donne aussi de très bons résultats dans la teinture des filés pour tapis, etc.

L'AZOFUCHSINE GN EXTRA (*Bayer*) ressemble en tous points à l'azofuchsine G de la même maison, tout en ayant une composition chimique différente; mais la nouvelle marque est meilleure marché. L'azofuchsine GN extra est très solide à la lumière; son pouvoir égalisateur exceptionnel la rend propre à la teinture en nuances mode, même très claires, sur filés et sur étoffes pour dames.

Dans la teinture de la mi-soie (laine et soie) la soie reste intacte; ajoutons que la laine colorée en rouge dans ce tissu mixte donne un noir assez joli par un traitement ultérieur au bichromate (articles blanc et noir); toutefois, l'azofuchsine GN extra est altérée plus facilement par les métaux que la marque G.

Le NOUVEAU BLEU CARMIN B (*Bayer*) (nouveau bleu patenté) correspond au bleu patenté V, tandis que le 4B présente une grande analogie avec la cyanine B de la maison Meister, Lucius et Brüning (Voy. *R. G. M. C.*, II, 1898, p. 420, éch. nos 80 et 81).

AZO-CARMIN A L'ACIDE B (*Meister*). — Voy. p. 89.

ÉOSINE SOLIDE G A L'ACIDE (*Meister*). — Voy. p. 90.

Le nombre des colorants noirs unissant bien est assez restreint; cependant les ancien-

(1) B. F. 277182.
(2) Voy. *R. G. M. C.*, II, 1898, p. 93, et éch. no 35.

Digitized by Google

nes marques de l'azo-noir sont bien appréciées sous ce rapport dans la teinture des étoffes pour dames. Hoechst vient d'y ajouter cinq nouvelles marques d'AZO NOIR A L'ACIDE dont la résistance à la lumière est bien meilleure. Ce sont les AZO-NOIR A L'ACIDE 3BL, BL et GL (*M.*), dont la solidité aux acides, aux alcalis et au foulon répond aux besoins courants; le pouvoir égalisateur est le même que les autres marques. Le coton des lisières n'est pas coloré après teinture.

Lorsqu'il s'agit de nuances noir noir, on se servira des marques d'AZO-NOIR A L'ACIDE TL concentré et TL II (*Meister*), les nuances des marques L qui précèdent étant trop pures pour ce genre de teinture. La solidité à la lumière est supérieure à celle des anciennes marques. La solidité aux alcalis, aux acides et au foulon est suffisante; le pouvoir égalisateur est bon; le manque d'affinité pour le coton est très favorable dans la teinture en pièces, en présence de fils de coton.

b) *Colorants teignant la laine en bain acide sans pouvoir égalisateur prononcé.* — BLEU POUR LAINE R (*Act. Gesell*). — Les nuances que l'on obtient avec ce colorant sont un peu plus rougeâtres que celles de la marque du bleu pour coton BB de la même maison, qui l'a précédée. Se prête bien à la teinture de la mi-laine; le coton reste intact lorsqu'on teint en bain neutre, en présence du sulfate de soude; c'est pourquoi l'on s'en sert surtout simultanément avec les colorants substantifs bleus qui ont peu d'affinité pour la laine. La solidité aux acides et aux alcalis est bonne, de même que la résistance au foulon et au lavage.

BLEU LAZULINE R (*Bayer*). — Voy. *R. G. M. C.*, II, p. 421, éch. n° 82.

NOIR BLEU PHÉNOL (*Bayer*). — Est employé surtout pour nuances bleu-marin foncées; la solidité à la lumière et au lavage de ce colorant est bonne, de même que la solidité aux alcalis et aux acides. Le pouvoir égalisateur est moyen; les fils coton des lisières sont blancs après teinture. Se prête aussi à la teinture de la mi-soie; les deux fibres se teignent uniformément.

NOIR POUR LAINE N4B (*Bayer*). — Les nuances obtenues avec ce colorant se rapprochent du noir au campêche, si l'on a soin de n'employer que l'acide acétique; en présence de l'acide sulfurique, les nuances sont moins pures. La solidité à la lumière, aux acides, aux alcalis et au lavage est bonne; il est à remarquer que le bain de teinture est épuisé complètement.

Le NOIR DE NAPHTYLAMINE S (*Cassella*) ressemble au produit ci-dessus en ce qu'il donne sur laine un noir bleuâtre rappelant le noir au campêche très nourri. Solide à la lumière, aux acides et au soufrage. Il unit assez bien. (Voy. *R. G. M. C.*, II, 1898, p. 301.)

NOIR DE NAPHTYLAMINE T (*C.*). — Donne des nuances noir bleu verdâtre; il unit assez bien; la solidité à la lumière, aux acides, aux alcalis et au lavage est bonne, et il se prête aussi à la teinture de la soie.

Colorants pour laine teignant sur mordants.

Le JAUNE SOLIDE POUR MORDANT G (*Badische*) est chimiquement identique au jaune d'anthracène C (*C.*), et par conséquent il partage ses bonnes qualités qui sont connues de trop longue date pour que nous y insistions ici.

La RÉSOFLAVINE EN PATE (*Badische*) donne des nuances jaune rougeâtre dont la solidité au foulonnage, à la lumière et aux alcalis est bonne; la solidité aux acides est suffisante; quant à la solidité au soufrage, elle est au-dessous de la moyenne.

VERT D'ALIZARINE FONCÉ W EN PATE (*Badische*). — Teint la laine en nuance vert bleuâtre; la solidité au foulon, à la lumière et aux acides est bonne; se prête bien à la teinture en pièces.

Le BLEU D'ANTHRACÈNE WG EXTRA (*Badische*) se rapproche de la marque WG du bleu d'anthracène de la même maison; la nuance est plus pure.

JAUNE AU CHROME G (*Bayer*). — Voy. *R. G. M. C.*, III, p. 55, éch. n° 18.

Le NOIR D'ALIZARINE SOLIDE T (*Bayer*) présente beaucoup d'analogie avec le noir d'alizarine cyanine G et le noir bleu d'alizarine B (*By*) dont on connaît les bonnes qualités. De nuance noir rougeâtre plus terne que celle du noir bleu d'alizarine B; unit très bien, et est solide au foulon et au soufrage; la résistance aux alcalis est bonne. Il est appliqué pour nuancer les couleurs mode et se prête très bien à l'article Vigoureux.

NOIR D'ANTHRACÈNE A L'ACIDE SW (*Cassella*). — Noir rougeâtre pur, dont la solidité à la lumière, au foulon, aux acides et aux alcalis est bonne; la solidité au soufrage est moyenne. Se prête à la teinture de la soie; il faut éviter un excès de bichromate dans la teinture au noir d'anthracène SW, dont la nuance en souffre.

VERT AU CHROME PATENTÉ A (*Kalle*). — C'est un mélange de colorants vert, bleu et jaune, qui donne des nuances noir vert assez ternes solides à la lumière, au foulon, aux acides et aux alcalis; la solidité au soufrage est bonne aussi. Le bain de teinture n'est épuisé que difficilement; de plus, ce colorant décharge au frottement. On pourra employer ce vert au chrome pour nuancer quelques autres colorants semblables pour mordants.

NOIR AU CHROME PATENTÉ TS (*Kalle*). — Colorant noir additionné d'un colorant jaune qui unit difficilement. La solidité à la lumière, aux alcalis et aux acides est bonne; la solidité au foulon est assez bonne. Un excès de bichromate exerce une action très funeste sur ce colorant; il en résulte des nuances brunes.

NOIR PATENTÉ M EXTRA (*Kalle*). — Mélange renfermant un noir violet, du bleu et du jaune; unit mal. La solidité à la lumière, aux acides et aux alcalis est bonne; la solidité au foulon est

Digitized by Google

moyenne. Les teintures au noir patenté M extra sont très sensibles au chrome.

NOIRS PATENTÉS AU CHROME T, TR, TB et TS (*Kalle*). — Colorants noir rougeâtre, peu solubles, additionnés de bleu, de vert et de jaune, dont l'affinité pour la fibre animale n'est pas très prononcée; ils donnent des nuances noir noir. La solidité à la lumière, aux acides, aux alcalis et au foulon est bonne; la solidité au soufrage laisse à désirer. Les teintures ne sont pas aussi sensibles au chrome que les colorants cités plus haut; elles déchargent un peu au frottement.

Le NOIR DOMINGUE AU CHROME D (*Leonhardt*) donne, par un traitement ultérieur au bichromate, un noir rougeâtre dont la solidité à la lumière, aux acides et aux alcalis est bonne; la solidité au foulon est moyenne, de même que la solidité au soufrage. Se prête à la teinture de la soie et de la mi-soie.

Colorants directs pour coton.

NOIRS CHROMANILE 3BF, 2BF, BF, RF et 2RF (*Act. Gesel.*). — Voy. *R. G. M. C.*, II, p. 301.

Les NOIRS A FROID B et R (*Act. Gesel.*) sont des mélanges appropriés que cette maison précocise spécialement en vue de la teinture du coton à froid, c'est-à-dire sans élévation de la température du bain de teinture; la solidité à la lumière et aux alcalis des teintures aux noirs à froid est bonne; la solidité aux acides est moyenne; enfin la solidité au lavage des teintures obtenues dans ces conditions est très médiocre. C'est justement ce dernier point, commun avec toutes les teintures exécutées sans l'intervention de la chaleur, qui restreindra cette méthode à certaines spécialités dont la qualité est subordonnée au prix de revient, bien que la teinture à froid soit certainement meilleur marché que les méthodes courantes de la teinture du coton.

MARRON OXAMINE (*Badische*). — Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 226, éch. n° 40.

Le NOIR POUR COTON C (*Badische*) ne présente pas d'avantages marqués sur les noirs substantifs pour coton qui se trouvent dans le commerce; la solidité aux alcalis et aux acides est bonne; la solidité à la lumière est suffisante et la solidité au lavage n'est pas plus mauvaise que celle de tant d'autres colorants de la série des noirs directs.

BENZOVERT FONCÉ B (*Bayer*). — Voy. *R. G. M.C.*, III, 1899, p. 56, éch. n° 17.

Le DIAZOVIOLET R (*Bayer*) est le premier colorant violet obtenu par diazotage et copulation ultérieure sur la fibre; on développe au β-naphtol, et l'on obtient ainsi un violet solide aux alcalis et assez solide aux acides; la solidité au lavage est assez bonne; la solidité à la lumière, qui n'est pas de premier ordre, est sensiblement augmentée par un passage en sulfate de cuivre après le développement.

DIAZOBLEU D'INDIGO B (*Bayer*). — La solidité à la lumière et au lavage des teintures développées au naphtolate de soude est remarquable, la nuance est celle du bleu cuvé. La maison Bayer et Cie préconise l'emploi simultané de ce produit avec le diazobleu 3R, lancé par elle dans le courant de l'année; le diazobleu 3B donne après développement des nuances bleu rougeâtre très pures qui permettent d'obtenir, en combinaison avec le diazobleu d'indigo B, toute la gamme des nuances indigo.

Le DIAZOBLEU FONCÉ 3B (*Bayer*), diazoté et développé sur la fibre avec le β-naphtol, donne des nuances bleu-marine, très solides au lavage, solides aux alcalis et aux acides, et assez solides à la lumière.

BRUN PLUTON R (*Bayer*). — Les teintures directes sont solides aux acides; la solidité au lavage de ces teintures est bonne; elle devient parfaite par un traitement ultérieur à la paranitraniline diazotée; la solidité à la lumière et aux alcalis est bien au-dessus de la moyenne; donne de très bons résultats dans la teinture du coton en fibres, et se prête aussi à la teinture de la mi-laine.

BRUN BENZONITROL 2R (*Bayer*). — Voy. *R. G. M. C.*, II, 1898, p. 459, éch. n° 93.

Les différentes marques du benzobrun au chrome des Farbenfabriken d'Elberfeld, qui sont très appréciées, ont été augmentées des marques nouvelles BS, 3R et 5G, qui complètent la gamme des marques précédentes, B, G et R.

Le BENZOBRUN AU CHROME BS (*Bayer*) donne des nuances un peu plus violettes que la marque B, et ressemble en tous points aux anciennes marques quant aux bonnes qualités; il les surpasse au point de vue de la solidité aux acides. Par un traitement ultérieur sur la fibre au bichromate et au sulfate de cuivre, on obtient des nuances cachou très solides au lavage et à la lumière; se prête moins bien à la teinture de la mi-laine que les anciennes marques.

BENZOBRUN AU CHROME 3R (*Bayer*). — Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 421, éch. n° 77.

BENZOBRUN AU CHROME 5G (*Bayer*). — Par suite de sa nuance jaunâtre très nourrie, il sert surtout à nuancer les autres marques du benzobrun au chrome, dont il partage du reste la solidité. Quant à la teinture de la mi-laine, même observation que pour la marque BS.

NOIRS NOIRS DIRECT E ET E EXTRA (*Bayer*). — Voy. *R. G. M. C.*, II, 1898, p. 418, éch. n° 98.

Le NOIR NOIR DIRECT RW (*Bayer*) présente le caractère général de la série des noirs noirs énumérés ci-dessus; par diazotage et copulation sur la fibre avec le β-naphtol, il donne un noir violet. Il donne un noir bon marché, surtout lorsqu'il est remonté au noir d'aniline.

DIAZONOIR 2B (*Bayer*). — Diazoté et développé au naphtolate de soude, ce colorant donne des teintures solides au lavage, à la lumière et aux alcalis. Se prête aussi à la teinture de la mi-laine.

Digitized by Google

Roses diamine GD et BG (*Cassella*). — Ces colorants genre Erika donnent des nuances roses assez solides à la lumière, aux alcalis et aux acides; la solidité au lavage est moyenne. Ils peuvent être employés avec succès dans la teinture de la mi-soie et de la mi-laine.

Le rouge diamine 10B (*Cassella*) donne des nuances rouges très vives qui ressemblent à celles de la benzopurpurine 10B. Elles en partagent aussi les qualités, c'est-à-dire que les teintures au rouge diamine 10B sont solides aux alcalis, assez solides au lavage et passablement solides aux acides et à la lumière.

Oranges diamine D et G (*Cassella*). — Sont préconisés en premier lieu pour la teinture de la mi-soie et de la mi-laine; la solidité à la lumière est bonne; la solidité aux alcalis, aux acides et au lavage est moyenne. L'affinité pour le coton n'est pas très prononcée.

Oranges diamine DC et GC (*Cassella*). — Les teintures obtenues avec ces deux colorants sont solides à la lumière, assez solides aux alcalis et passablement solides aux acides et au lavage; ils donnent de bons résultats dans la teinture de la mi-laine.

Le jaune diamine solide AR (*Cassella*) présente beaucoup d'analogie avec le jaune direct R (*By*); solide à la lumière, aux alcalis et aux acides, passablement solide au lavage. Se prête à la teinture de la mi-laine et de la mi-soie.

Bleus diamine foncés B et R (*Cassella*). — Donnent des nuances bleues solides à la lumière, aux acides et aux alcalis; la solidité au lavage est passable. Appliqués à la teinture de la mi-laine.

Bleus diaminogène RA et 2RA. — Voy. *R. G. M. C.*, II, 1898, p. 303.

Bruns diamine nitrazol B, G, BD et RD. — Voy. *R. G. M. C.*

Noir oxydiamine A et D (*Cassella*). — Ces nouvelles marques ne sont pas aussi solides à la lumière que les noirs oxydiamine qui les ont précédés, mais en revanche elles sont très bon marché.

Le noir oxydiamine RMW (*Cassella*) n'est employé que dans la teinture de la mi-laine, lorsqu'il s'agit d'une marchandise dont la laine présente une nuance très foncée; il importe dans ce cas de teindre le coton sans fatiguer le tissu : on teint d'abord la laine avec des colorants acides appropriés et l'on passe ensuite à la température ordinaire dans le bain de teinture au noir diamine RMW.

Noirs immédiats V extra et G (*Cassella*). — Voy. *R. G. M. C.*, II, 1898; III, p. 16, éch. n°s 9 et 10).

Bleus-marine paramine 2R et R, bleu paramine B, bleu d'indigo paramine (*Claus et Ree*). — Ces produits ne le cèdent en rien aux colorants bleus à base de benzidine qui se trouvent dans le commerce; ils gagnent en solidité par un traitement ultérieur au sulfate de cuivre.

Jaune polyphényl R (*Geigy*). — Colorant jaune bon marché, solide à la lumière, aux alcalis et aux acides. La solidité au lavage est suffisante; elle est augmentée par un traitement ultérieur au bichromate et au sulfate de cuivre. Se prête à la teinture de la mi-laine et de la mi-soie.

Le noir polyphényl B (*Geigy*) donne des nuances noir bleu solides à la lumière, aux acides et aux alcalis; la solidité au lavage est passable.

Noir isodiphényl R (*Geigy*). — Colorant noir bon marché solide à la lumière et aux acides; la solidité au lavage est bonne après un passage en bichromate.

Cross-Dye-black BB (*Holliday*). — Donne des teintures solides après le traitement au bichromate; remontées en noir d'aniline, elles sont bon marché.

Vert Eboli T (*Leonhardt*). — Voy. *R. G. M. C.*, p. 30.

Le bleu Éboli B (*Leonhardt*) donne des teintures solides aux acides et passablement solides aux alcalis, à la lumière et au lavage. (Voy. *R. G. M. C.*, 1898, éch. n° 79).

Gris de Hesse S (*Leonhardt*). — La nuance en est un peu plus bleuâtre que celle du gris de Hesse B de la même maison; passablement solide au lavage, aux acides et aux alcalis, mais il est très fugace.

Jaunes dianil G et 3G (*Meister*). — Donnent des nuances jaune verdâtre dont la solidité à la lumière est bonne; la solidité aux acides est passable, la résistance au lavage est moyenne; quant à la solidité aux alcalis (surtout celle de la marque G), elle est insuffisante. Se prêtent à la teinture de la mi-laine et de la mi-soie.

Bleus dianil B, G, 2R et 4R (*Meister*). — Ces quatre marques donnent des teintures solides à la lumière, aux acides et aux alcalis, dont la solidité au lavage est suffisante pour les besoins courants; par un traitement ultérieur au sulfate de cuivre, la résistance à la lumière est sensiblement augmentée, la solidité au lavage n'est pas changée; ajoutons que la marque R est inférieure sous ce rapport aux autres bleus dianil. Préconisés pour nuances bleu-marine, ces colorants sont employés aussi pour la mi-soie et la mi-laine. C'est la marque G qui donne le bleu le plus pur.

Le brun dianil BD (*Meister*) donne un brun jaunâtre qui gagne beaucoup en intensité par un traitement à la paranitraniline diazotée, traitement qui augmente aussi la résistance au lavage; la solidité aux acides est moyenne, de même que la solidité à la lumière.

Noirs dianil PR et PG (*Meister*). — Les teintures directes donnent un noir peu nourri, mais qui se prête très bien au traitement à la paranitraniline en donnant des nuances plus foncées dont la solidité au lavage et aux acides est bonne; si l'on ajoute du sulfate de cuivre au bain de développement, le noir obtenu est plus solide à la lumière. En remontant les teintures

Digitized by Google

aux noirs dianil PR et PG, qui diffèrent très peu, du reste, avec du noir d'aniline, on arrive à des nuances très foncées qui ont l'avantage de ne point décharger au frottement.

Bleu mélogène BH (*Sandoz*). — Voy. *R. G. M. C.*, III, 1899, p. 16, éch. n° 7.

Violet trisulfone B, bleus trisulfone R et B (*Sandoz*). — Voy. *R. G. M. C.*, III, 1899, p. 15, éch. n° 5.

Noir direct V (*Sandoz*). — Les teintures directes sont assez solides aux alcalis et aux acides; développées sur la fibre, la résistance à la lumière et au lavage en est considérablement augmentée, soit que le colorant lui-même est diazoté et passé en naphtolate, soit que l'on traite à la paranitraniline diazotée.

Lilas chlorantine, jaune chlorantine T et brun chlorantine R (*Soc. p. l'ind. chim.*). — Ces colorants directs pour coton sont solides aux alcalis et aux acides, le jaune et le brun chlorantine sont solides à la lumière, tandis que le lilas chlorantine ne dépasse pas sous ce rapport les violets substantifs qui l'ont précédé, c'est-à-dire qu'il est moyen. Ce qui caractérise surtout le lilas chlorantine, c'est sa solidité au chlorure de chaux; on connaissait bien jusqu'ici des colorants jaunes, orangés ou bruns qui résistaient au chlore, mais le lilas chlorantine est le premier colorant de cette nuance qui ne soit pas détruit par le chlorure. Tous ces colorants se prêtent à la teinture de la mi-soie.

Bleu indigène B, BB et R (*Soc. p. l'ind. chim.*). — Diazotés et développés sur la fibre au β-naphtolate, ces colorants donnent des teintures solides aux alcalis, au lavage et à la lumière; la solidité aux acides est passable. Applicable à la teinture de la mi-soie.

Noirs carbide BI, RI, BO et RO (*Soc. p. l'ind. chim.*). — Voy. *R. G. M. C.*, III, 1899, p. 57, éch. n° 19.

Noir noir 1718 (*Soc. p. l'ind. chim.*). — Voy. *R. G. M. C.*, III, 1899, p. 56, éch. n° 20.

Colorants basiques.

Le bleu indol R (*Act. Gesel.*) est identique au bleu indoïne quant à la constitution chimique, et il en partage les propriétés tinctoriales sous tous les rapports. (Voy. *R. G. M. C.*, II, 1898, p. 145, éch. n°s 25 et 26.)

Le bleu Nil R (*Badische*) donne des nuances bleu verdâtre assez pures sur coton mordancé au tannin; la solidité au lavage est un peu meilleure que celle du bleu méthylène; la solidité aux alcalis et à la lumière est bonne; la solidité aux acides est moyenne. (Voy. *R. G. M. C.*, II, 1898, p. 458, éch. n° 88.)

Naphtindon BR (*Cassella*). — Cette nouvelle marque est plus vive et elle unit mieux que les anciennes marques; sa solidité à la lumière est un peu moindre, mais en revanche les teintures à la marque BR résistent mieux au lavage.

Orangé d'acridine nouveau R (*Leonhardt*). — Voy. *R. G. M. C.*, II, 1898, p. 302.

Homophosphine G (*Leonhardt*). — Voy. *R. G. M. C.*, II, p. 308, éch. n° 31.

Le bleu crésyle brillant 2B (*Leonhardt*) teint le coton mordancé au tannin en nuances bleues très pures; la solidité aux alcalis et aux acides est moyenne, la solidité au lavage et à la lumière est passable. Employé aussi dans la teinture de la soie et dans l'impression sur coton. (Voy. *R. G. M. C.*, II, éch. n° 89.)

Jaune janus G (*Meister*). — Cette nouvelle marque donne des nuances plus verdâtres que le jaune janus R; il résiste mieux aussi à l'action des alcalis. La teinture a lieu d'après le procédé breveté aux Farbwerke de Hœchst — traitement ultérieur au tannin et à l'émétique — et cette maison le préconise aussi pour la teinture de la mi-laine.

Les teintures directes sur coton sont très peu solides au lavage; il est employé surtout en combinaison avec les autres colorants jaunes pour en modifier la nuance.

Noirs janus O, I et II (*Meister*). — Les teintures sur coton mordancé au tannin ou les teintures directes traitées au tannin et à l'émétique sont suffisamment solides aux alcalis et aux acides; la solidité au lavage et à la lumière est bonne. Les marques O et I se prêtent très bien à la teinture de la mi-laine en un seul bain; O donne des nuances noir bleu, I des nuances noir noir; la marque II s'applique mieux à la teinture du jute; la nuance sur cette fibre est noir noir.

(*A suivre.*)

VAPORISAGE DES TISSUS [1]

ESSAIS FAITS EN 1878 SUR UNE CUVE DE VAPORISAGE ADMETTANT LA VAPEUR PAR LE HAUT

Par MM. Albert SCHEURER et L. LÉVY.

L'idée de faire pénétrer la vapeur, dans les cuves de vaporisage, par la partie supérieure de l'appareil, appartient à M. Rosenstiehl, qui en fit part à l'un de nous à peu près à l'époque où il quitta Mulhouse.

Ce principe nouveau fut appliqué, dès l'année 1878, dans la maison Scheurer-Rott et Cie, parce qu'il offre des avantages que le système d'introduction par le bas, généralement prati-

(1) Extrait du *Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse*, décembre 1898. — Voy. aussi *R. G. M. C.*, 1898, **2**, p. 431 et 482.

Digitized by Google

qué à l'exclusion de tout autre, est loin de présenter.

Notre but n'est pas de discuter ces avantages, mais de faire connaître des essais faits en 1878 sur une cuve admettant la vapeur par le haut et destinés à vérifier non seulement la consommation de vapeur, mais encore les conditions de régularité dans lesquelles fonctionne l'appareil.

Nous mentionnerons, également, une tentative faite pour déterminer le degré hygrométrique de l'atmosphère de vapeur, bien que les résultats obtenus n'aient pas permis de conclusion.

Description de l'appareil. — La vapeur prise sur une chaudière traverse un régulateur Giroud A qui la détend à la pression voulue. Deux thermomètres B et C, placés l'un à l'entrée, l'autre à la sortie du Giroud, donnent les températures de la vapeur avant et après sa détente (fig. 43, 44 et 45).

Fig. 43.

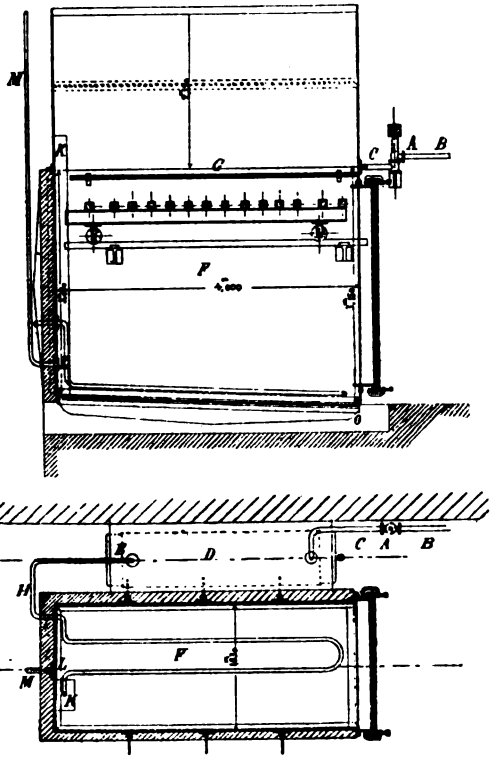


Fig. 44.

La vapeur, en sortant du régulateur, pénètre, par un tuyau horizontal percé de trous, dans la partie inférieure d'un détendeur cylindrique D, mesurant 68 centimètres de diamètre sur 3 mètres de longueur, à demi rempli d'eau et placé à côté de la cuve de vaporisage, comme l'indique le dessin. Le détendeur est muni d'un tube de niveau et de robinets permettant soit l'extraction, soit l'introduction de l'eau, dont on règle le niveau avant chaque opération.

Un thermomètre donne la température de la vapeur dans le détendeur, dont on règle la pression à volonté.

Au sortir de cet appareil, la vapeur traverse un robinet E dont l'ouverture est établie par tâtonnement. Une aiguille, fixée sur le boisseau du robinet, et mobile sur un cadran divisé, permet le repérage exact de l'ouverture par où s'écoule la vapeur.

La cuve de vaporisage F est en tôle, elle mesure 4 mètres de longueur, 1 m. 63 de profondeur et 3 mètres de hauteur jusqu'à la naissance du toit, qui affecte la forme d'un biseau. Cette disposition, destinée à éviter les taches d'eau, n'ayant pas rempli le but, on a installé, plusieurs années après, à la base du toit, une plaque à vapeur G chauffée avec de la vapeur totalement distendue et prise sur le détendeur D. — Au moment où les expériences qui vont suivre ont été faites, cette installation n'existait pas encore.

Le croquis permet de se rendre compte de la position occupée par le chariot qui porte les roulettes; ces dernières reçoivent, par transmission, un mouvement lent de rotation. Une porte en guillotine livre passage au chariot.

Entrée de la vapeur dans la cuve. — Le tuyau d'amenée H se rend, après avoir traversé la

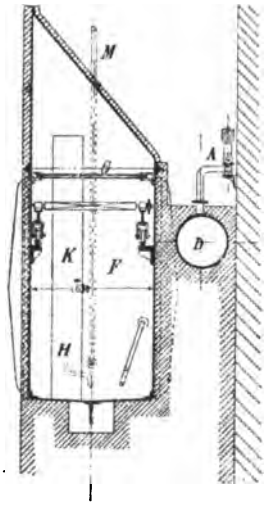


Fig. 45.

paroi de la cuve, à la base d'une cheminée rectangulaire en tôle K, placée dans l'intérieur et dans laquelle elle finit de se détendre totalement. Elle arrive sous la toiture de l'appareil, dans le biseau, remplit la cuve de haut en bas et s'échappe par un trou L pratiqué dans la paroi, à la partie inférieure. Un tube de cuivre M, fixé extérieurement sur le trou, sert de cheminée d'évacuation.

Un orifice de grande section N se trouve situé au haut de la cuve; il communique avec une cheminée fermée par une valve que l'on n'ouvre qu'après la fin de l'opération, pour expulser la vapeur avant de sortir le chariot.

L'eau de condensation qui s'accumule au fond de la cuve est éliminée par un tube de

Digitized by Google

cuivre O muni d'un robinet. La cuve est entourée d'une enveloppe de brique et de terre glaise.

Manière dont une cuve de vaporisage se remplit lorsque la vapeur est introduite par le haut. — La porte de la cuve étant ouverte, si l'on observe l'arrivée de la vapeur, on constate qu'elle s'étale en une nappe parfaitement horizontale légèrement incurvée sur ses bords. Cette nappe descend au fur et à mesure que les points des parois avec lesquels elle entre en contact sont arrivés à une température voisine de 100°. Dans ces conditions, la couche de vapeur agit comme un piston, refoule l'air qui s'écoule par l'orifice inférieur et arrive, elle-même, dans la cheminée d'évacuation au moment précis où tout l'appareil est chaud et purgé d'air.

Expérience. — Dans un plan horizontal coupant la cuve vers le milieu de sa hauteur, on place six thermomètres qui traversent la paroi de l'appareil et qui donnent la température intérieure en six points différents.

A partir du moment où la vapeur pénètre dans la partie supérieure, la température des 6 thermomètres s'élève lentement jusqu'aux environs de 65°, puis, au moment où la nappe de vapeur les touche, on les voit monter brusquement, tous à la fois, à 97-98 degrés.

On peut conclure de ces faits que la couche de vapeur qui, petit à petit, remplit l'appareil, descend dans une position horizontale, comme le ferait la surface d'un piston.

Observations sur les températures et les pressions de la vapeur pendant sa détente. — En établissant un détendeur de vapeur d'un volume beaucoup plus grand que celui que l'on donne généralement à ces appareils, notre but a été de constituer un réservoir de vapeur saturée à pression constante, dans lequel le fluide fût assez longtemps au contact de l'eau pour atteindre, à coup sûr, un état très voisin de la saturation. Il ne faut pas oublier que la vapeur détendue, sans avoir produit un travail, se trouve dans un état de surchauffe qui dépend de la différence entre la pression initiale et la pression finale. Il faut donc, pour amener la vapeur étendue à son point de saturation, lui faire perdre, en la mettant en contact avec de l'eau, la quantité de chaleur correspondante à sa surchauffe.

Les expériences suivantes préciseront ce fait par des chiffres.

Pendant la durée de cette opération, on a fait varier la pression de la chaudière de 3 k. 1/2 à 5 k. 1/2.

La vapeur traverse un régulateur Giroud qui la détend uniformément à 0 k. 5. Deux thermomètres, placés sur la conduite, l'un avant l'entrée, l'autre après la sortie du régulateur, donnent les températures de la vapeur initiale et de la vapeur détendue. Un troisième thermomètre, dont le réservoir plonge dans l'atmosphère du détendeur, mesure la température de la vapeur saturée par le barbotage.

Pression dans la conduite avant le Giroud. (1)	Température de la vapeur avant le Giroud. (2)	APRÈS LA SORTIE DU GIROUD — Pression de la vapeur détendue. (3)	Température de la vapeur détendue. (4)	Température que possédérait cette vapeur si elle était saturée. (5)
3k5, fort	137°	0k,5	114°	111°,7
4k,0	142°	0k,5	115°	111°,7
5k,5	156°	0k,5	122° 1/2	111°,7

On voit que la température de la vapeur détendue à 0 k.5 varie considérablement suivant la pression du générateur. Avec de la vapeur à 5 k. 5, la surchauffe est de 10°,8, tandis qu'avec de la vapeur à 4 k. elle a été de 3°,3 seulement.

Nous avons indiqué, dans les colonnes 4 et 5, la pression et la température de la vapeur au moment où elle quitte le Giroud. Ces deux chiffres n'indiquent pas l'état de l'atmosphère de vapeur du détendeur, qui se trouve à une pression et à une température diminuées par la détente constante que produit l'ouverture du robinet d'admission dans la cuve de vaporisage.

Pendant toute la durée de cette expérience, la pression dans le détendeur s'est exactement maintenue à 0 k. 2, et la température à 106° correspondant exactement à la saturation sous cette même pression.

Nous concluons de cette dernière expérience que, dans la limite des pressions à laquelle s'est trouvée la chaudière pendant cette expérience, le détendeur fonctionne dans les meilleures conditions et constitue un réservoir de vapeur saturée à pression et température constantes.

Étude de la température que possède la vapeur dans différentes parties de la cuve (température de la vapeur dans deux tranches horizontales coupant la cuve, l'une à la hauteur des roulettes du chariot, l'autre à la hauteur occupée par la partie inférieure des sacs qui y sont suspendus). — Cette expérience fera connaître dans quelles limites varient les températures auxquelles les différentes parties d'une pièce sont simultanément exposées.

Les observations se font avec des thermomètres à mercure à longue tige traversant les parois de la cuve et son enveloppe. Les réservoirs des deux thermomètres se trouvent dans le voisinage des lisières des pièces.

La distance verticale qui sépare les deux thermomètres est de 2 m. 20. On commence les observations au moment où le thermomètre supérieur reste stationnaire.

Heures.	TEMPÉRATURES (1) Haut.	Bas.
4 h. 18	100°	—
4 h. 20	100°	98° 1/2
4 h. 23	100°	99° 5
4 h. 45	100°	99° 1/5

(1) La température de 100° observée dans le haut indique, dans cette région, une surchauffe de 2° due à la

Digitized by Google

Résultats. — En pleine marche il y a, entre les températures des deux tranches horizontales, distantes de 2 m. 20, une différence de 4/5 de degré. Il va de soi qu'en augmentant le courant de vapeur, ces conditions pourraient se modifier.

Température des parois à l'intérieur de la cuve (1). — On a fait construire un thermomètre dont le réservoir, d'un diamètre extérieur de 3 millimètres, avait environ 20 centimètres de longueur. Ce réservoir thermométrique s'enfonçait dans une rainure horizontale pratiquée dans la paroi de la cuve; la tige de l'instrument, coudée à angle droit, donnait ses indications au dehors.

Ce thermomètre était situé à la hauteur des roulettes du chariot, dans le même plan horizontal que le thermomètre supérieur dans l'expérience précédente, et dont les indications servaient de point de comparaison.

Le réservoir du thermomètre, noyé dans la paroi, affleurait de façon à être sans cesse en contact avec la course d'eau de condensation qui suinte le long des parois.

Heures.	Température du thermomètre placé dans la cuve.	Température de la paroi.
4 h. 20	100°	99° 1/2
4 h. 23	100°	100°
4 h. 45	100°	100°

Conclusion. — La paroi se met rapidement à la température qui règne dans la cuve.

Essai de consommation de la cuve (2).
(Expérience du 18 avril 1878.)

Chauffage initial.

Vapeur pour le chauffage de la cuve.....	50 kil.
— — du détendeur.....	60
	110 kil.

Consommation de vapeur en pleine marche, par heure.

Vapeur condensée.....	60 kil.
— perdue.....	154
	214 kil.

Consommation d'un vaporisage d'une heure.

110 + 214 = 324 kil. de vapeur.

Consommation d'un vaporisage de deux heures.

110 + 428 = 538 kil. de vapeur.

Coût d'un vaporisage de deux heures.

Vapeur par pièce.....	19k,3
Houille (rendement 7 1/2) par pièce...	2k,6

La surface de la cuve était d'environ 60 mètres carrés; la condensation, en pleine marche, est sensiblement de 1 kil. à l'heure et par mètre carré.

Une deuxième opération, faite immédiatement après la première, réaliserait, par suite du chauffage préalable de la cuve et du détendeur, une économie de plus de 50 kil. de vapeur, cette quantité ayant été absorbée au commencement de la première opération par le seul chauffage du détendeur.

Note. — Pendant la marche de cette opération, la température intérieure est restée invariablement à 99°. Voici les autres observations :

Pression à la chaudière : 5k,5, puis 5k,1/4, puis 5k,1/2 faible.
— dans le détendeur : 0k,4.
Température de la cheminée d'évacuation : 74°.

Cette cheminée, beaucoup trop spacieuse, ce qui explique une chute de température aussi considérable, a été remplacée, quelque temps après, par un simple tuyau de petit diamètre.

Vérification du degré hygrométrique de la vapeur. — On place horizontalement, dans l'intérieur de la cuve, une pompe que l'on isole aussi bien que possible du contact avec la paroi. Construite sur le modèle des pompes de machines pneumatiques et fournissant 1 litre par coup de piston, elle est munie d'un tube de cuivre de petit diamètre qui traverse la paroi et permet de rejeter au dehors la vapeur pompée. Un robinet se trouve à l'extrémité du tube. Chaque coup de piston est précédé d'une manœuvre du robinet, que l'on ferme avant chaque aspiration et qu'on ouvre avant chaque refoulement.

La vapeur extraite par la pompe, ayant traversé le tube et le robinet, passe dans un tube de caoutchouc muni d'un tube de verre effilé. Cette pointe amène la vapeur dans un ballon à moitié plein d'eau et dont on a déterminé le poids.

L'opération terminée, l'augmentation de poids du ballon donne le poids de la vapeur condensée.

Lorsqu'on a donné 100 coups de piston, on a puisé dans la cuve 100 litres de fluide.

EXPÉRIENCES.

30 avril 1878. — La température de la cuve étant de 99° 3/4,

			Air recueilli.
on a trouvé, à 4 h. 49 : 46 gr.	pompés en	10 m.	730 c. c.
à 5 h. 30 : 46 gr. 1/2	—	12 m.	650 —
à 5 h. 58 : 44 gr.	—	8 m.	600 —
à 6 h. 16 : 46 gr.	—	8 m.	455 —

Note. — A 99°, 1 m. c. de vapeur pèse 550 gr., sous la pression de 733.

A 100°, 1 m. c. de vapeur pèse 588 gr.

16 avril. — Température de la cuve : 90° 3/4.
On a trouvé en pleine marche, 52 gr. 3, air : ?

2 mai.

	Température de la cuve.		Eau.	Air		
7 h. 40	99 1/2,	trouvé	42 gr.	1000 c.c.,	pompés en	8 m.
8 h. 10	99 3/4,	—	43 gr.	950 c.c.,	—	8 m.
8 h. 27	100	—	52 gr.	1050 c.c ,	—	10 m
9 h.	100	—	59 gr.	1050 c.c.,	—	15 m.

La vitesse des mouvements de la pompe agit

présence d'une plaque à vapeur à la partie supérieure de la cuve. Le point d'ébullition de l'eau, à Thann, est situé un peu en dessous de 98°.

(1) Cette expérience est de date plus récente que les précédentes.

(2) Nous rappelons que cette cuve peut contenir 28 pièces de calicot de 100 mètres.

Digitized by Google

considérablement sur les résultats ; malheureusement, on n'a pas poursuivi les essais pour se rendre compte si une prise d'essai, faite avec plus de lenteur, ne donnerait pas le même résultat que dans l'essai n° 4, qui a donné un nombre de grammes de vapeur se rapprochant de celui qui correspond à la saturation.

Conclusions. — 1° Lorsque la vapeur pénètre par le haut dans une cuve de vaporisage, ce fluide remplit l'appareil méthodiquement. L'air, plus froid et plus dense, s'écoule par le bas comme le ferait un liquide, et lorsque la vapeur se dégage par l'orifice inférieur, on peut en conclure que la purge de l'atmosphère primitive est réalisée ;

2° L'observation des températures et des pressions de la vapeur pendant sa détente nous a permis, à la fois, de vérifier une loi de thermodynamique, à savoir : que la vapeur détendue, sans production de travail autre que celui de la détente gazeuse, se trouve dans un état de surchauffe, et d'expliquer l'utilité du *barboteur*, dont la première application remonte jusqu'aux origines du vaporisage et constitue un progrès de la plus haute importance ;

3° La détente, au moyen d'un régulateur Giroud, de la vapeur prise sur une chaudière dont la pression est variable et son barboteur dans un détendeur de grande capacité et à demi rempli d'eau, nous ont permis de réaliser un réservoir de vapeur saturée à pression et température invariables. Ces conditions constituent une garantie de premier ordre pour la régularité des opérations de vaporisage ;

4° Avec un débit de vapeur suffisant pour vaporiser régulièrement des pièces suspendues dans la cuve, en sacs de 2 m. 20 et animées d'un mouvement lent de rotation, la différence de température entre le plan horizontal du chariot et le plan horizontal tangent au bas des sacs s'est montré égale à 4/5 de degré. Les deux tranches horizontales, situées dans la cuve à des hauteurs différentes, sont distantes de 2 m. 20. — Différence, pour une hauteur d'un mètre : 0°,34 ;

5° La température intérieure des parois est égale à celle qui règne dans la cuve. Cet état d'équilibre est atteint très rapidement et dès le début de l'opération (parois en tôle) ;

6° Le degré hygrométrique de la vapeur n'a pu être déterminé expérimentalement. Par contre, nos expériences nous ont permis de constater la présence constante de petites quantités d'air au sein de l'atmosphère de vapeur.

LA NOUVELLE SOIE ARTIFICIELLE DITE « SOIE PARISIENNE »

LETTRE DE M. PERSOZ

COMPARAISON DES BREVETS PAULY, ET DU BREVET ANTÉRIEUR DESPEISSIS

Nous recevons la lettre suivante de notre collaborateur M. Persoz :

Paris, 28 janvier 1899.

Monsieur le Directeur,

J'ai lu, dans le numéro de décembre dernier de la *Revue générale des Matières colorantes*, la description d'un brevet pris en France, par M. Hermann Pauly, de M. Gladbach, pour la préparation d'une soie artificielle à l'aide de la cellulose dissoute dans une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre.

Dans le courant de l'année dernière, je reçus la visite des agents en France de M. Pauly. Ils me présentèrent des échantillons, fort bien réussis, de la nouvelle soie. Je m'empressai d'informer ces messieurs que le procédé, d'ailleurs fort intéressant, dont ils s'occupaient, appartenait à un autre, ou était tombé dans le domaine public, mais en tout cas n'était pas nouveau, et je leur communiquai les renseignements que j'avais eu l'occasion de me procurer au cours de recherches analogues, et en particulier un résumé du brevet 203741, du 12 février 1890, de M. Despeissis.

Ayant appris que ces messieurs n'ont pas cru devoir tenir compte de l'antériorité que je les mettais à même de vérifier, je pense qu'il sera intéressant de publier les deux brevets Despeissis et Pauly, afin que vos lecteurs puissent apprécier en connaissance de cause la valeur de la nouvelle invention et se mettre par cela même en garde contre toute surprise.

Veuillez agréer, etc.

J. Persoz.

Voici les deux brevets *in extenso* :

Brevet français n° 203741

Délivré le 12 février 1890. — Déposé le 9 mai 1890.

M. LOUIS-HENRI DESPEISSIS

Nouveau procédé de fabrication de la soie artificielle.

Le nouveau procédé de fabrication de la soie artificielle décrit dans le présent brevet diffère essentiellement de tous ceux qui ont été proposés jusqu'à ce jour par la nature des produits employés, par les réactions chimiques sur lesquelles il est basé, et par les résultats auxquels il permet d'arriver.

On a proposé, jusqu'à ce jour, différentes méthodes pour la fabrication d'un filament artificiel ayant l'apparence de la soie et susceptible d'être filé et tissé. Ces méthodes sont toutes basées sur l'emploi de la nitro-cellulose (pyroxyle ou coton-poudre), dissoute, soit dans un mélange d'éther et d'alcool, de façon à former un collodion, soit dans l'acide acétique cristallisable, soit dans tout autre produit possédant les qualités dissolvantes nécessaires. Il est à peine

Digitized by Google

besoin de faire ressortir les inconvénients sérieux et multiples que présentent ces procédés, qui ont le tort de reposer sur la mise en œuvre d'un corps d'une manipulation éminemment dangereuse, telle que le pyroxyle.

Les filaments de soie artificielle que l'on peut obtenir par leur intermédiaire sont nécessairement très inflammables et exigent une série de traitements chimiques dont le but est de leur enlever, autant que possible, ce caractère d'inflammabilité; mais ce résultat ne peut être atteint que partiellement et une partie de l'acide nitrique employé à la fabrication du pyroxyle reste toujours combinée à la substance produite. De là la nécessité de lui adjoindre d'autres corps ayant des propriétés contraires d'incombustibilité, tels que des sels (phosphates, silicates, sels d'alumine, etc.) ou de la gélatine, etc. Ces corps, à leur tour, réagissent d'une façon nuisible sur la qualité des produits fabriqués, sans parler des complications qu'ils entraînent dans la fabrication.

Dans le nouveau procédé de fabrication qui fait l'objet du présent brevet, l'emploi du pyroxyle est complètement évité. La matière première se compose de cellulose pure (coton, paille, fibre de bois, etc.). Cette cellulose est dissoute dans la liqueur cupro-ammoniacale (réactif de Schweitzer, cuprate d'ammoniaque), et la solution ainsi obtenue est emmagasinée dans un réservoir d'où on la fait sortir sous pression par des orifices capillaires dont l'ouverture est déterminée de façon à donner au jet liquide le diamètre voulu d'après le degré de ténuité que l'on désire communiquer à la fibre à laquelle il donne naissance par sa coagulation.

Au sortir de ces orifices capillaires, le jet liquide visqueux de cellulose dissoute dans la liqueur de Schweitzer traverse un bain chimique spécial, tel qu'acide chlorhydrique étendu d'eau, acide sulfurique dilué, acides acétique, oxalique, tartrique ou citrique faibles, alcool, acide phénique dilué, etc., etc., dont l'action est de coaguler instantanément la cellulose en solution et de la convertir en fibre solide, tout en lui enlevant une partie du cuivre et de l'ammoniaque qui l'accompagnent par entraînement. De là, au moyen d'un système quelconque de poulies, de bobines, de tambours ou tout autre mode d'entraînement mécanique, la fibre passe dans un bain d'acide chlorhydrique dilué où elle fait un trajet assez long pour que la presque totalité du cuivre et de l'ammoniaque soit enlevée par action chimique et par osmose. L'acide chlorhydrique transforme la liqueur de Schweitzer en chlorure de cuivre et en chlorhydrate d'ammoniaque, corps éminemment solubles qui se séparent facilement du filament, lequel reste alors composé de cellulose pure.

Le bain d'acide chlorhydrique dilué peut être remplacé par tout autre bain chimique dont l'action serait également de donner des composés solubles de cuivre et d'ammoniaque en vue de leur séparation d'avec le filament. On pourrait également faire usage d'un simple bain d'eau chaude, ou encore, pour activer l'action, faire passer le filament sur de petites poulies ou de petits supports en platine ou en charbon reliés au pôle positif d'une pile galvanique ou de toute autre source d'électricité. Le pôle négatif serait en connexion électrique avec des plaques de cuivre ou de tout autre métal plongeant également dans le bain. Par l'action de l'électrolyse, le cuivre et l'ammoniaque se porteraient sur ces plaques, où le cuivre se déposerait à l'état métallique et serait ainsi régénéré. Dans le cas où l'action électrolytique ne serait pas employée, la récupération du cuivre mis en œuvre au cours du procédé peut également se faire par précipitation dans les bains où il serait resté en solution.

Une fois que le filament de soie artificielle ainsi obtenu a été bien purifié par ces lavages méthodiques, on lui fait traverser une étuve chauffée, ou un tube dans lequel souffle un courant d'air chaud qui lui enlève son humidité et le dessèche au degré voulu. Il ne reste plus alors qu'à l'enrouler sur des tambours ou bobines où il est emmagasiné d'une façon continue et de la longueur que l'on désire, et d'où on le retire ensuite, pour former des écheveaux qui sont prêts à subir, par la suite, toutes les opérations auxquelles on soumet le fil de cocon ordinaire pour l'utiliser à la teinture, au filage et au tissage.

Dans le but de rapprocher encore plus la composition de la soie artificielle ainsi obtenue de celle de la soie naturelle, laquelle contient une certaine proportion de produits azotés, on peut additionner la solution de cellulose dans la liqueur de Schweitzer d'une certaine proportion de substances d'origine animale, telles que : albumine, déchets ou bourre de soie, etc... ; ces substances entrent également en solution et s'incorporent d'une façon intégrante avec le filament produit par la suite.

On peut aussi faire passer simplement le filament, au sortir de son dernier bain de lavage, dans une solution d'albumine très diluée dans l'eau.

Pour activer la dissolution de la cellulose dans la liqueur de Schweitzer, il est bon de la bien débarrasser, au préalable, des matières graisseuses ou résineuses qui pourraient l'accompagner, de l'amener à un grand état de division et d'agiter souvent le mélange. Une fois la solution préparée, on la filtre sur du sable ou sur de l'amiante, de façon à retenir les parties non dissoutes, et elle est alors prête à être mise en œuvre.

Le procédé de fabrication de soie artificielle qui est décrit dans le présent brevet peut aussi être étendu au traitement des fils et des toiles de coton, de lin, de ramie, de chanvre ou de tout autre textile composé de cellulose, de façon à leur donner l'apparence de la soie. Dans ce but, les fils devant servir ensuite au tissage, ou les toiles toutes tissées, passent ensuite dans un bain composé de liqueur de Schweitzer, et leur vitesse de translation est réglée de telle sorte que leur surface soit attaquée à une profondeur variable suivant le cas. Les fils et tissus passent immédiatement de là dans un bain de coagulation déjà décrit, puis dans des bains d'épuration et de lavage, pour être ensuite desséchés. Ils présentent alors l'apparence de la soie. Le papier peut également être ainsi traité.

EN RÉSUMÉ :

La présente description revendique, en vue

Digitized by Google

d'en faire l'objet d'un brevet, les points principaux énumérés ci-dessous :

1° Pour la fabrication d'un filament textile, l'emploi de la cellulose pure dissoute dans la liqueur de Schweitzer;

2° Pour la fabrication d'un filament textile, l'emploi de la cellulose pure dissoute dans la liqueur de Schweitzer et coagulée sous forme de fibre par l'acide chlorhydrique dilué ou tout autre produit ayant la même action;

3° Pour la fabrication d'un filament textile, l'emploi de la cellulose pure dissoute dans la liqueur de Schweitzer, coagulée sous forme de fibre, par l'acide chlorhydrique dilué ou tout autre produit ayant la même action, et traitée dans des bains chimiques, dans l'eau chaude, ou par l'électrolyse, dans le but d'enlever au filament le cuivre et l'ammoniaque qu'il contient encore;

4° Pour la fabrication d'un filament textile, la production d'une fibre, d'après les procédés qui viennent d'être énumérés, et à laquelle a été incorporée une certaine quantité de substances animales, telles que les déchets ou la bourre de soie, l'albumine, etc., en vue de rapprocher sa composition chimique de celle de la soie naturelle et de lui donner plus ou moins de brillant;

5° Pour le traitement des fils de coton, de lin, de chanvre, de ramie, etc., devant servir au tissage, ou des toiles déjà tissées de ces mêmes produits, ou du papier, le passage dans la solution de Schweitzer, la coagulation et le lavage dans une série de bains analogues à ceux déjà décrits;

Le tout ainsi qu'il a été spécifié au cours de la présente description.

Brevet français n° 272718

Du 1er décembre 1897.

PAULY (HERMANN) de M. Gladbach (Allemagne).

Nouveau procédé de fabrication de la soie artificielle.

Pour la fabrication de la soie artificielle, on a proposé, en général, l'application de solutions de nitro-cellulose, auxquelles on mélangeait encore des huiles où d'autres substances destinées à augmenter l'aspect brillant ou l'éclat du produit final. Mais, comme la nitro-cellulose est extrêmement combustible, on a ajouté aux solutions en question des agents réducteurs pour déterminer une dénitration du fil artificiel, ou bien on a tâché de produire la dénitration du fil déjà obtenu par l'application d'agents chimiques appropriés, dans le but d'obtenir une matière absolument dénitrée. Cependant, comme une méthode de fabrication de cette nature présente des difficultés quant à une dénitration suffisante, on a proposé aussi de partir de la cellulose pure et de transformer celle-ci, à l'aide de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique, en un sirop visqueux employé à la formation des fils. Toutefois, aucun procédé de ce genre n'a reçu jusqu'à ce jour une application pratique. Il n'est pas possible ni pratique d'obtenir, à l'aide de cette substance gélatineuse et visqueuse, des fils artificiels, possédant l'aspect et le caractère des fils de la soie naturelle. On ne peut pas employer non plus, dans ce but, les solutions de cellulose et de chlorure de zinc, proposées pour la production de fils de cellulose servant à la fabrication de filaments de charbon pour les lampes à incandescence.

Je me suis rendu compte qu'à l'aide de toutes les solutions de cette nature qui ont été proposées, on ne peut pas obtenir des fils ayant réellement les qualités et l'aspect de la soie naturelle; ces solutions sont tout au plus appropriées à former des fils convenant, en raison de leur épaisseur, à la production de filaments de charbon. J'ai constaté que ces solutions sont inapplicables à la fabrication de la soie artificielle, but dans lequel elles doivent pouvoir donner des fils de 0,004 à 0,009 millimètres d'épaisseur, tandis que pour la fabrication de filaments de charbon les fils cellulosiques artificiels en question ont, à longueur égale, un volume mille fois plus grand. Les expériences ont démontré que ces solutions ne sont pas de nature à pouvoir être pressées à travers des ouvertures assez fixes pour former ainsi un fil ininterrompu et résistant de la finesse voulue. D'autre part, la teneur en chlorure de zinc, qui est de 60 à 80 °/₀ et que l'on doit laver à l'alcool, est préjudiciable à la solidité et à l'utilisation des fils. On a donc renoncé à faire d'autres expériences en vue de la fabrication de la soie artificielle au moyen d'une solution de cellulose et de chlorure de zinc, car les expériences auxquelles on aurait pu se livrer dans cette voie n'auraient pu donner aucun bon résultat. Des expériences faites dans un autre ordre d'idées ont démontré que, par l'emploi d'un dissolvant capable de dissoudre la cellulose en quantité suffisante et qui donne à la solution produite une consistance appropriée à la propriété de pouvoir être filtrée, on peut réaliser la fabrication de fils possédant la finesse et la solidité requises, et analogues aux fils de soie naturelle. J'ai été conduit à ce résultat par l'application d'une solution appropriée de cuivre ammoniacal, malgré que l'on n'ait pu obtenir jusqu'à ce jour, à l'aide de cette solution, par le séchage en coquilles, que des pellicules qui, découpées en bandes, devaient servir à la fabrication de filaments de charbon pour les lampes à incandescence, mais n'ont pu recevoir cependant aucune application pratique en raison des difficultés que rencontre cette fabrication.

Il est probable que l'on n'a pas proposé jusqu'à présent d'appliquer ce moyen à la fabrication de fils artificiels extrêmement fins et analogues à la soie naturelle, sans doute parce que l'on tenait cela pour impossible. J'ai trouvé cependant qu'à l'aide du cuivre ammoniacal on est en mesure de remplir toutes les conditions précitées, nécessaires à la fabrication de la soie artificielle, que, par l'emploi d'agents chimiques peu coûteux et récupérables d'une manière simple et sous une forme utile, on peut renoncer au traitement dispendieux au moyen de matières non récupérables, telles que l'acide azotique, l'alcool, l'éther et des agents chimiques de dénitration, traitement imposé jusqu'à présent par la présence de la nitro-cellulose dans la fabrication de la soie artificielle au moyen de cette dernière. J'ai reconnu aussi qu'une condition indispensable pour la fabrication de la soie artificielle est d'éviter la décom-

Digitized by Google

position de la cellulose dissoute; on doit donc avoir soin d'empêcher cette décomposition pendant la préparation et l'utilisation de la solution de cellulose; sinon, la fabrication pratique de la soie artificielle serait complètement impossible.

Afin de mieux faire comprendre mon invention, je vais la diviser à l'aide de l'exemple suivant :

On dégraisse d'abord la cellulose de provenance quelconque, par son lavage avec une solution alcaline diluée, on la sèche soigneusement et on la dissout ensuite dans une solution de cuivre ammoniacal. Cette dernière peut être obtenue de préférence par l'action de l'air sur du cuivre métallique, en présence d'eau ammoniacale, soit que l'on ajoute, s'il y a lieu, un métal plus électro-négatif qui ne se dissolve pas, tel que le platine, soit que l'on applique le courant électrique, l'air pouvant être remplacé par le gaz oxygène pur.

Il est préférable que la solution renferme au minimum 15 grammes de cuivre par livre, tandis que le gaz ammoniac peut s'y trouver en quantité décuple. On fait dissoudre environ 45 grammes ou même une proportion un peu plus grande de cellulose par litre dans une liqueur de cuivre ammoniacal de ce genre. La dissolution exige environ huit jours pour être complète. Comme la solubilité de la cellulose dans la solution de cuivre ammoniacal diminue en raison inverse de l'augmentation de la température, et que, d'autre part, la température élevée est favorable à la décomposition de la cellulose dans la solution en question, il est préférable de tenir aussi précis que possible les récipients contenant la solution. En vue de l'application d'une solution de cette nature dont la préparation exige une température appropriée, comme on le voit à la fabrication de la soie artificielle, il est nécessaire que cette solution soit absolument homogène; à cet effet, elle doit être filtrée soigneusement avant son application. Comme filtre, on peut employer des tissus de laine, de fulmicoton ou de laines de verre; on peut aussi employer le filtre à sable; la filtration peut être opérée au moyen d'un aspirateur ou d'un appareil centrifuge.

La solution est admise ensuite par des ouvertures très fixes dans un liquide de précipitation, par exemple de l'acide acétique dilué qui sépare la cellulose; les fils ainsi formés sont enroulés ensuite, à l'état humide, sur un cylindre rotatif tournant dans un bain composé d'un acide dilué, par exemple l'acide acétique; après élimination du bain de cuivre et de l'ammoniaque, qui sont récupérés à l'état de sels, les fils sont dévidés du cylindre en question; pendant ce dévidage, ils sont séchés par de l'air chaud ou des cylindres chauffés, puis ils sont bobinés.

Contrairement aux procédés actuels de fabrication de la soie artificielle, dans lesquels on tient pour nécessaire l'application de solutions, dont le dissolvant (tel que de l'alcool ou de l'éther) s'évapore facilement et est ainsi perdu au surplus, le procédé qui fait l'objet de la présente invention permet d'obtenir la soie artificielle par voie humide et de récupérer totalement les agents chimiques appliqués à la fabrication. Cette condition désigne le procédé pour une fabrication parfaitement pratique.

Si on le désire, on peut encore dissoudre avec la cellulose des déchets de soie; on peut auss ajouter des substances destinées à changer le produit, à en augmenter l'éclat, la solidité première, mais je ferai remarquer que ces additions ne pourront rien changer au principe de l'invention qui consiste à appliquer une solution de cellulose dont on doit éviter soigneusement la décomposition pendant la préparation; cette solution doit avoir la consistance voulue et être absolument homogène.

En résumé, je revendique, par la présente demande de brevet, un procédé de fabrication de la soie artificielle consistant à préparer une solution de cellulose de préférence dans du cuivre ammoniacal; cette solution, dont la décomposition doit être évitée par sa conservation à une température assez basse, devant avoir une consistance appropriée, ainsi qu'une homogénéité parfaite obtenue de préférence par filtration, la solution en question étant ensuite introduite par des ouvertures extrêmement fines dans un liquide précipitant (par exemple de l'acide acétique) qui élimine le dissolvant de la cellulose, en sorte que cette dernière, transformée en fils par son passage à travers les ouvertures fines, est séparée de sa solution, tandis que les agents dissolvants employés sont récupérés; le tout en principe comme décrit ci-dessus et dans le but spécifié.

NOUVELLES COULEURS

ROSE DE ROSOPHÉNINE IOB (*Clayton Cy Ld*). (Éch. n° 37.)

C'est une matière colorante teignant directement le coton et solide à la lumière, aux acides, aux alcalis. Une teinture à $^1/_4$ $^0/_0$ donne déjà une nuance très nourrie (éch. n° 37).

La solution de la couleur dans l'ac. sulfurique est écarlate bleuâtre, par dilution rose; dans l'ac. chlorhydrique, on a un rose bleuâtre; la solution sodique est bleue. Le chlorure de cet acide décolore les solutions de la couleur.

AZOCARMIN A L'ACIDE B (*Meister*). (Éch. n° 41.)

Colorant azoïque qui teint la laine avec le sulfate de soude et l'acide sulfurique et dont la nuance est plus terne que celle de l'azofuchsine à l'acide G de la même maison; il unit assez bien, mais il ne se prête pas au nuançage des colorants pour mordants; solide aux alcalis et aux acides, assez solide au lavage; la solidité à la lumière est bonne aussi. L'azocarmin est très sensible au cuivre : les teintures effectuées dans

Digitized by Google

des appareils quelconques en cuivre donnent des nuances rouge violacé très sales. Préconisé surtout pour les couleurs mode par suite de son pouvoir égalisateur assez favorable, il ne teint ni les fils cotons des lisières, ni la soie dans la mi-soie.

Réactions. — Poudre brune, très soluble dans l'eau qu'elle colore en rouge bleuâtre; l'acide chlorhydrique et la soude caustique sont sans action; la solution dans l'acide sulfurique est brun jaunâtre; en y ajoutant de l'eau, on obtient finalement une solution rouge bleuâtre. $HCl + SnCl^2$ décolorent assez rapidement la solution à froid, très rapidement à chaud. Peu soluble dans l'alcool, coloration rouge bleuâtre.

ÉOSINE SOLIDE A L'ACIDE G (*Meister*).
(Éch. n° 42.)

C'est un colorant pour laine appartenant à la famille des rhodamines qui se teint avec 10 % de sulfate de soude et 4 % d'acide sulfurique au bouillon et qui égalise très bien, même au-dessous du point d'ébullition, La nuance de l'éosine à l'acide est d'un rose fluorescent très pur dont la résistance aux acides est bonne; la solidité aux alcalis faibles est assez bonne, mais il est sensible aux alcalis forts. Ce qui caractérise surtout cette nouvelle éosine, c'est sa solidité assez grande à la lumière : elle dépasse celle de la rhodamine 6G. Ne résiste pas au savonnage, mais résiste un peu mieux au lavage à l'eau que la rhodamine.

Se prête aussi à l'impression sur laine d'après la recette suivante :

Éosine solide à l'acide....	20	grammes.
Eau.....	220	—
Eau de gomme 1 : 1.....	700	—
Acide oxalique.....	10	—
Eau.....	50	—

Vaporiser une heure sans pression, laver.

Réactions. — Poudre rouge très soluble dans l'eau en lui communiquant une fluorescence jaune verdâtre et rose magnifique suivant l'incidence de la lumière. HCl est sans action; la soude caustique fait virer au jaune très rougeâtre tout en diminuant les propriétés de fluorescence. La solution dans l'acide sulfurique conc. est jaune clair; par addition d'eau, on obtient la solution ordinaire. $HCl + SnCl^2$: la fluorescence est un peu moins visible, mais en somme il n'y a pas d'action, même à l'ébullition.

Assez soluble dans l'alcool en lui communiquant les mêmes propriétés de fluorescence qu'à l'eau.

SÉTOCYANINE ET SÉTOGLAUCINE (*Geigy*).
(Éch. n°s 39 et 40.)

Ce sont deux colorants basiques destinés à la teinture et à l'impression du coton, ainsi qu'à la teinture de la soie. Ils montent aussi sur laine. Les nuances sont très pures; leur solidité à la lumière est excellente sur soie; sur laine, elle est analogue à celle de l'indigo; mais sur coton elle est moins satisfaisante.

La résistance aux acides, aux alcalis, au lavage est meilleure pour la sétoglaucine que pour la sétocyanine.

La *Sétocyanine* donne sur coton mordancé au tannin un bleu pur légèrement verdâtre, et la *Sétoglaucine* un bleu verdâtre très pur; la teinture n'offre rien de particulier; les colorants unissent bien.

En impression sur coton, on peut mordancer au tannin, ronger, puis teindre avec un des colorants en ne dépassant pas 80° C.; il suffit de 3/4 à 1 % de colorant pour avoir une bonne nuance.

On peut aussi imprimer le colorant en solution acétique avec du tannin et de l'eau de gomme; sur le coton huilé, on vaporise 1 h. sous pression, passe en tartre émétique, lave, savonne à 50° C., rince et sèche.

Les échantillons n°s 39 et 40 ont été préparés en teignant le coton mordancé au tannin et à l'émétique, on lave et ronge. Le rongeant est à base de chlorate de soude et de prussiate rouge : (100 p. chlorate, 40 p. prussiate, 20 p. ac. citrique, 840 p. eau de gomme 1/1). On vaporise 1/2 h. Le rose est obtenu en ajoutant au rongeant, une laque de rhodamine, et le jaune, une laque de chromate de plomb.

INDOCHROMINE T (*Sandoz*).
(Éch. n° 38.)

L'indochromine est un colorant bleu de la classe des thiazines se fixant sur mordants; destiné en premier lieu à la teinture de la laine, il se prête également à la teinture du coton.

On teint la laine en bain acide et l'on fait suivre d'un traitement au fluorure de chrome (et non pas au bichromate); on peut teindre également la laine mordancée préalablement au fluorure de chrome.

Les nuances obtenues en bain acide sont peu solides à la lumière, tandis que le bleu résultant d'un traitement ultérieur au chrome est très solide à la lumière; il résiste également au foulon. La solidité aux alcalis des colorations chromées est très bonne, la solidité aux acides est bonne; l'acide chlorhydrique concentré les rend plus verdâtres.

Pour imprimer l'indochromine sur coton, on ajoute de l'acétate de chrome ou simplement on imprime sur tannin.

L'échantillon n° 38 a été imprimé avec :

20 p. indochromine.	Bien dissoudre.	Cuire ensemble.
160 p. eau.		
90 p. ac. acétique à 6° B.		
510 p. eau d'adragante.		
100 p. eau d'amidon.		

Ajouter à froid :
60 p. tannin.
60 p. ac. acétique à 6° B.

La teinture du coton s'effectue après foulardage au chrome.

Digitized by Google

Réactions. — L'indochromine forme une poudre noir bleuâtre, soluble en bleu même dans l'eau froide ; la solution aqueuse donne, avec HCl, un précipité noir bleu qui se dissout en vert dans un excès d'acide. NaOH donne un précipité bleu.

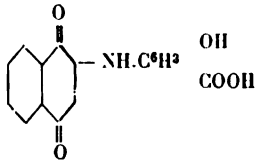
SO^4H^2 dissout le colorant en jaune verdâtre ; cette coloration passe au vert, puis au vert bleu par l'eau, qui donne finalement un précipité bleu.

HCl et $SnCl^2$ donnent d'abord un précipité noir bleu qui passe rapidement au jaune ; il se dissout peu à peu en colorant le liquide en jaune pâle, coloration qui persiste même après l'ébullition.

L'indochromine se dissout en bleu dans l'alcool.

REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES POUR MORDANTS préparées au moyen de l'ac. 5 aminosalicylique, par MM. **A. FISCHER** et **F. SCHAARROSENBERG** (*Ber. Ges.*, t. **32**, p. 81, 23 janv. 1899). — On sait que parmi les matières colorantes azoïques qui dérivent de l'acide salicylique, le « *Noir Diamant* » se distingue par la solidité de ses teintures et qu'une partie importante de sa molécule est constituée par l'acide **5** aminosalicylique. Cet acide étant facile à préparer, M. le prof. Möhlau, a chargé les auteurs du mémoire dont nous rendons compte d'examiner si l'on ne pourrait pas l'employer à la préparation de nouvelles couleurs pour mordants ; leurs recherches ont conduit à la préparation de deux matières colorantes nouvelles pour mordants, l'une appartenant à la série de la rhodamine, l'autre à la série des colorants α-naphtoquinoniques. La première a été obtenue en chauffant au bain d'huile, à 245°, un mélange en poudre fine de deux molécules (75 gr.) de chlorhydrate d'acide aminosalicylique et d'une molécule (75 gr.) de chlorure de fluorescéine. Le mélange se colore en bleu et il se dégage des vapeurs abondantes d'acide chlorhydrique ; après une heure, on élève la température jusqu'à 280° et l'on chauffe encore pendant deux heures. La matière colorante qu'on obtient, d'après ce procédé, se présente après purification sous la forme d'une poudre violet bleu, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude avec une couleur violet rouge. Ses solutions dans les carbonates alcalins, dans l'ammoniaque et dans la lessive de potasse sont violet rouge à violet bleu et caractérisées par une fluorescence verte ; la solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge brun. Cette matière colorante teint la laine en bain acide en violet, la laine mordancée au fer en violet rouge et la laine mordancée au chrome ou à l'alumine en violet bleu. Quant à la seconde matière colorante, elle a été préparée en chauffant au bain-marie une solution alcoolique de 1 gr. 89 (1 mol.) de chlorhydrate de l'acide aminosalicylique avec 3 gr. 16 (2 mol.) d'α-naphtoquinone. La solution se colore peu à peu en rouge foncé et l'on chauffe aussi longtemps que la couleur gagne en intensité ; la matière colorante qui est constituée par l'acide α-naphtoquinone-aminosalicylique



se présente, après purification, sous la forme d'aiguilles rouge jaune ; elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré en rouge fuchsine, dans l'ammoniaque et le carbonate de soude en rouge-bordeaux et dans la lessive de soude en bleu ; elle se fixe sur la laine mordancée au chrome en violet rouge. F. R.

INDIGO. — Son marché en 1898 (*Chemical Trade Journal*, 21 janv. 1899, p. 39). — Au commencement de l'année 1898, le marché souffrait d'une baisse causée par l'excès des stocks venant de l'accumulation pendant les trois saisons précédentes à la suite d'abondantes récoltes. Malgré la diminution du stock dans le courant de l'année, les prix atteignaient en juillet les cotes les plus basses, conséquence de rumeurs sur la concurrence des couleurs artificielles. Cependant, le kurpah maintenait son prix par sa rareté. Les bas prix engagèrent naturellement les acheteurs et stimulèrent la consommation ; aussi les prix se relevaient-ils dans le dernier trimestre 1898.

Les acheteurs semblent s'apercevoir que le placement sur le marché, si souvent annoncé, d'un indigo artificiel à un prix qui puisse lutter avantageusement avec le produit naturel, est encore chimérique. Il est possible et même probable que l'on trouvera un substitut efficace pour l'indigo raffiné ; mais pour les besoins courants le colorant naturel tient toujours le marché, et sa suprématie ne semble pas en sérieux danger aussi longtemps que le produit conservera son bas prix actuel.

Les nombres suivants permettent de comparer les quantités d'indigo transigées dans les trois dernières années.

Importé :	1896	1897	1898	
	20.303	18.823	10.796	caisses.

Délivré :	1896	1897	1898	
En Angleterre.. ...	10.163	9.275	10.047	caisses.
Exporté.....	6.928	5.385	6.182	
	17.091	14.660	16.229	caisses.

Stock au 31 décembre :	1896	1897	1898
	11.473	15.636	10.203

Les prix des différentes qualités d'indigo Java pendant les trois dernières années sont indiqués dans le tableau suivant (en shillings et pence par livre anglaise) (*Chemical Trade Journal*, 14 janv. 1899, p. 24).

	Janvier 1896	1897	1898	1899
Qualité ordinaire....	4/8-5/0	4/0-4/9	3/2-4/0	2/3-2/10
— moyenne...	5/2-5/6	4/10-5/1	4/2-4/6	2/11-3/2
— bonne moy.	5/7-6/0	5/2-5/6	4/7-4/9	3/2-3/6
— fine.....	6/1-6/7	5/7-6/0	4/11-5/2	3/6-4/0
— supérieure.	6/8-7/0	6/1-6/7	»	4/2-4/10

Digitized by Google

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 8 février 1899.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, A. Brand, De la Harpe, G. Forel, Fischesser, Grandmougin, Eug. Jacquet, Jeanmaire, E. Nœlting, Oswald, Oscar Schmerber, Henri Schmid, Cam. Schœn, Th. Stricker, E. Trautmann, Weiss, Wild, Freyss; total : dix-huit membres.

Procès-verbal de la dernière séance. — La lecture du procès-verbal de la dernière séance donne lieu à la rectification suivante : « La note de M. Henri Grosheintz sur l'emploi de la gélidine est à imprimer au Bulletin, à la suite du travail de M. J. Brandt. »

Mercerisage du coton. — M. Jacquet, chargé de l'examen du livre de M. Gardner, donne lecture de son rapport. — Le Comité en demande l'insertion à la suite du présent procès-verbal. (Voir *R. G. M. C.*, III, 39.)

Mordants au tannin et zinc pour couleurs d'alizarine en impression. — Après avoir pris connaissance de l'examen de la note de MM. Otto et Charles Kohn et Thaddée Skawinsky (séance du 14 décembre 1898), fait par M. Bourry, le Comité décide d'envoyer aux auteurs une copie du rapport de M. Bourry et de déposer la note et son commentaire aux archives.

Noir au bleu-turquoise sur rouge para. — M. Grandmougin demande l'impression au Bulletin, avec échantillons, de la note de M. Ed. Steiner concernant la production de noir-vapeur sur rouge avec du bleu-turquoise Bayer, avec addition de dinitroso-résorcine, qui rend le noir solide à la lumière. — Adopté.

M. Cam. Schœn propose l'adjonction de M. Bourry au Comité de chimie. — Adopté.

M. Nœlting fera, dans la prochaine séance, une communication, avec expériences, sur les nouveaux gaz élémentaires contenus dans l'air. L'ouverture de la séance est fixée à 5 heures.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures.

ROUEN. — *Séance du 27 janvier 1899.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : MM. J. Reber, Louis Besselièvre, Bertin, Émile Blondel, Bonnet, H. Brion, Courtonne, André Dubosc, Faure-Biguet, Féron, Gascard père, Hoffmann, René Kœchlin, Lailler père, G.-A. Le Roy, Michel, L. Monet, Piequet, Charles Reber, Georges Reber, Rhem, Schultz, Witz.

Absent et excusé : M. Osterberger.

M. le président rappelle que les rapports relatifs aux demandes pour le concours des prix doivent être déposés à la séance prochaine.

Une lettre de M. Pfiel demande à participer au concours pour une lampe à acétylène dont il est l'inventeur.

Comme la lampe n'est pas encore réalisée matériellement, il sera répondu que le Comité ne pourra examiner la demande du postulant que lorsqu'elle sera accompagnée de l'appareil proposé.

La Chambre de commerce de Rouen annonce l'envoi de 5 k. d'écorce de casnarina provenant de Pondichéry.

Ce produit a été examiné au point de vue de ses applications à la teinture et à l'impression par MM. Blondel et Piequet.

La *Société suisse des industries chimiques* envoie un programme de concours dont elle demande l'insertion au Bulletin. Le Comité propose l'insertion en partie bibliographique d'un résumé du programme.

L'ordre du jour appelle l'examen des plis cachetés ouverts à la dernière séance générale de la Société.

Ils sont au nombre de sept :

184. — G. de Becchi. Préparation de l'aluminium par électrolyse.

185. — G. de Becchi. Préparation de la baryte anhydre.

190. — Ch. Colin. Procédé de teinture de l'amiante.

194. — Z. Roussin. Solubilisation des colorants azoïques.

195. — Dubosc et Heuzey. Utilisation du chlorure de chrome provenant des piles à grande puissance du commandant Renard, et régénération de l'acide chromique.

201. — G. de Becchi. Préparation de l'hydrogène pour l'aérostation.

209. — J. Schmidlin. Rouge turc rongé à la soude caustique.

Une commission composée de MM. Bertin, André Dubosc, René Kœchlin, G.-A. Le Roy et Piequet, est nommée à l'effet de décider s'il y a lieu d'insérer au Bulletin les divers plis examinés.

M. Piequet donne lecture d'une note sur l'écorce de casnarina, et sur ses applications en teinture et en impression. Remerciements; la lecture en séance générale est demandée, avec addition de la partie de l'étude confiée à M. Blondel. Un tirage à part à 50 exemplaires est demandé par les auteurs, plus un nombre égal pour être remis à la Chambre de commerce de Rouen.

Il est procédé au renouvellement du bureau du Comité; sont nommés à l'unanimité :

Président,	MM. Jean Reber.
Vice-président,	O. Piequet.
Secrétaire,	Faure-Biguet.
Secrétaire adjoint,	Hoffmann.
Délégué aux prix,	Rhem.
— au règlement,	H. Wallon.
— à la publicité,	Ch. Benner.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — MATIÈRES PREMIÈRES

MINÉRAUX. — **Fabrication de bisulfite de soude en solution et en cristaux** [*Basse et Faure*] (B. F. 280911, 27 août-2 déc. 98).

Dans une cuve A hermétiquement close et munie d'un double fond E, pénètrent trois conduits B C P (fig. 46). Une trémie F permet de charger le double fond, un robinet G et un niveau d'eau H complètent l'appareil. Le gaz sulfureux produit directement ou provenant du grillage de minerais se rend par B au fond A; il traverse les cristaux de carbonate de soude placés sur le double fond E, et s'échappe par C. Par D, on fait arriver un courant de vapeur qui fond petit à petit le carbonate de soude, et entretient une température favorable à la réaction. En réglant

Digitized by Google

convenablement l'arrivée de la vapeur, on obtient d'une façon continue une solution titrant 35-36° B.

Lorsqu'on fait arriver les gaz provenant du grillage de minerais (renfermant ordinairement de 2 à 5 °/₀ en volume de SO^2) dans une solution de carbonate de soude, il se dépose d'abord du bicarbonate qui est décomposé assez

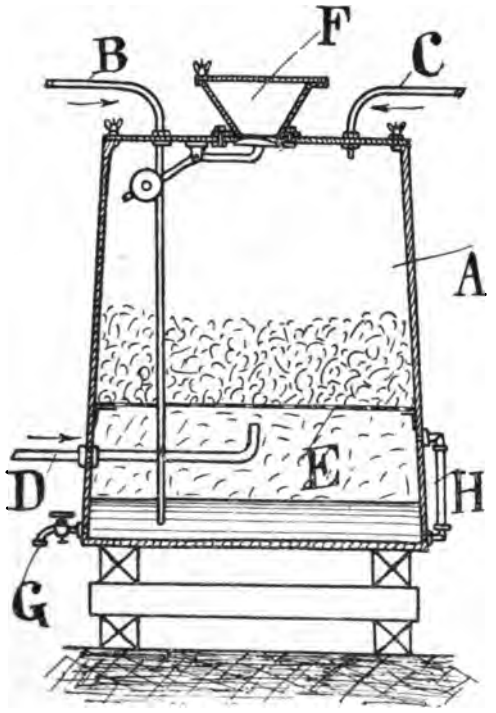
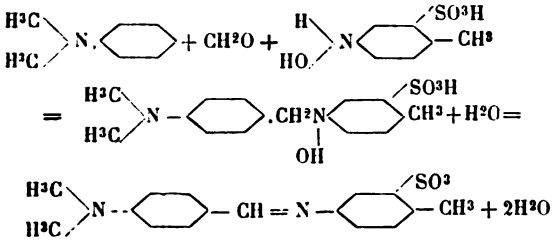


Fig. 46.

lentement; l'action de la chaleur dans le cas présent ne peut donc être que favorable.

ORGANIQUES. — **Procédé pour la préparation d'aldéhydes para-aminées aromatiques et de leurs dérivés substitués** [*Geigy*] (B. F. 280514, 11 août-23 nov. 98).

On fait réagir l'aldéhyde formique et un dérivé aromatique de l'hydroxylamine sur une amine aromatique ou son dérivé sulfoné. Il se forme l'aldéhyde correspondant à l'amine employée, et l'amine dérivée de l'hydroxylamine :



Ces combinaisons anhydres chauffées avec un alcali se scindent en aldéhyde aminé et amine.

I. *Prép. des hydroxylamines sulfoniques* — (p.-*tolylhydroxylamino*-m.-*sulfo*). — Dans un cylindre en fer muni d'un agitateur, d'une soupape et d'une double enveloppe, on introduit 100 k. *p.*-nitrotoluène sulfo de Na (sulfonation du *p.*-nitrotoluène, précipitation par l'eau salée, filtration et dessiccation), 15 k. NH^4Cl, et 400 k. d'eau bouillante; on neutralise par NH^4 et laisse refroidir. A la pâte épaisse, on ajoute, en agitant et refroidissant, 80 k. poudre de zinc, en évitant l'action de l'air. Quand la température reste stationnaire, on refroidit complètement, presse vite le contenu sur un filtre, lave les gâteaux de ZnO avec 250 l. d'eau. La solution filtrée additionnée de 20 k. HCl est employée telle quelle.

II. *Préparation d'aldéhydes aromatiques* p.-*aminées* (diméthyl-*p.*-aminobenzaldéhyde). — A une solution refroidie de 36 k. diméthylamine dans 45 k. HCl à 21° B., on ajoute 22 k. 5 aldéhyde formique à 40 °/₀, et 600 lit. de la liqueur ci-dessus, acidulée. Le mélange se colore vite, et la combinaison anhydre se sépare sous forme de précipité jaune cristallin. Après 48 h., on filtre, lave, dissout dans NH^3 et chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que l'aldéhyde se sépare en gouttelettes se solidifiant. Par nouvelle cristallisation, le corps fond à 73° C.

O.-chlordiméthyl-p.-*aminobenzaldéhyde.* — A une solution chauffée à 40° C., de 25 k. nitrobenzène sulfo de Na, 10 k. *m.*-chlordiméthylaniline dans 90 k. HCl et 300 k. d'eau, on ajoute à la fois en remuant 5 k. aldéhyde formique à 40 °/₀ et 15 k. limaille de fer. Le composé benzylidène se dépose en petits cristaux jaune rouge. On filtre, dissout dans CO^3Na^2, refiltre et chauffe avec NaOH; l'aldéhyde se sépare. Le brevet indique la formation, par ce procédé, de 41 aldéhydes.

La préparation de l'hydroxylamine sulfonique dérivant du paranitrotoluène sulfonate de Na ne présente pas de difficultés, surtout si l'on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque à la solution (brevet Kalle), tandis que la préparation définitive des aldéhydes d'après le procédé ci-dessus ne donne pas un rendement très satisfaisant; du reste, le procédé est assez coûteux parce que le produit accessoire, le dérivé amino correspondant, n'a pas une grande valeur technique, et d'autre part les aldéhydes obtenus ne donnent pas de colorants triphénylméthane extraordinaires.

Perfectionn. à la fabrication des cyanures alcalins, des ferrocyanures et de leurs dérivés [*Gendre*] (B. F. 281917, 6 oct. 98-5 janv. 99).

Pour séparer plus facilement les produits qui prennent naissance dans le procédé Moïse (B. F. 246587, 12 avril 1895), on ajoute au mélange carbonate de potasse, azoture de bore et charbon, soit avant ou après calcination, un oxyde ou un carbonate alcalino-terreux, qui forme un borate alcalino-terreux insoluble dans l'eau. On traite alors par l'eau seule, ce qui supprime l'alcool.

Préparation de l'éther diphényltartrique [*Kreis*] (B. G. 280639, 17 août-26 nov. 98).

On chauffe 15 h. au b.-m. du tartrate neutre de K desséché à 110° C. avec une quantité moléculaire double de phénol, et 4/3 de la masse moléculaire Ph OCl^3; on met au début 1/2, et le reste d'heure en heure, pendant 10 h. On verse dans l'eau, traite l'huile par l'alcool absolu; par le frottement, elle finit par cristalliser. Fond à 101-102°C.

Production des ac. naphtalène sulfoniques chlorés [*Rudolph*] (B. F. 281178, 6 sept.-12 déc. 98).

On fait agir le chlore, soit à l'état de gaz, soit à l'état naissant (HCl sur hypochlorite ou bioxyde de manganèse), sur une solution aqueuse d'un sel de sodium d'un ac. sulfonaphtalène. On isole par cristallisation fractionnée les sels formés.

Les dérivés chlorés, dont on pouvait attendre des résultats intéressant par des décompositions ultérieures appropriées, n'ont pas réalisé ces espérances; comme tels, ils n'ont pas de valeur technique.

Fabrication de la pipéridine [*Merck*] (B. F. 282087, 12 oct. 98-10 janv. 99).

Digitized by Google

Fabrication du tétracétate de cellulose [*Donnersmarck*] (B. F. 280848, 25 août-2 déc. 98).

Un mélange de 1 k. 6 de cellulose provenant du sulfo-carbonate de cellulose; 1 k. 4 acétate de magnésie, 1 k. 8 chlorure d'acétyle, et 1 k. anhydride acétique, est introduit dans un pétrin mécanique à double enveloppe. Quand la réaction a bien commencé, on ajoute, par petites portions, 12 k. de nitrobenzène, d'épichlorhydrine ou de dichlorhydrine, on augmente les additions quand la réaction atteint la température maximum de 70° C., on continue alors à agiter le mélange pendant 3 h.; on obtient ainsi une solution faiblement visqueuse de tétracétate, ne renfermant que des traces d'acétates inférieurs ou de cellulose non modifiée.

L'addition de nitrobenzène a pour but de modérer la réaction, et, en dissolvant le tétracétate formé, de le soustraire à l'action destructive des réactifs employés.

Ce trétracétate a déjà été préparé et décrit par MM. Cross et Bevan, qui ont été les premiers à employer l'acétate de magnésie simultanément avec le chlorure d'acétyle; le brevet ci-dessus n'est en somme qu'une application des propriétés du tétracétate du procédé Cross et Bevan qui ont déjà mentionné le pouvoir dissolvant du nitrobenzène. Le tétracétate de cellulose est un corps très intéressant qui trouvera des applications multiples par suite de sa transparence en couches minces (films), de sa résistance aux températures élevées, de son pouvoir isolateur pour le courant électrique qui est supérieur à celui du caoutchouc; en couches très minces, il présente des phénomènes d'irisation qui rappellent l'irichromatine dont il a été question dans cette Revue (II, p. 289).

Fabrication de l'acide acétique et utilisation, en certains cas, des produits résiduels [*Cie prod. chim. Saint-Fons*] (B. F. 280354, 6 août-18 nov. 98).

Dans un mélangeur N (fig. 47), on introduit l'acétate ou le pyrolignite avec l'ac. sulfurique; on agite, on mélange le tout. Le fond du mélangeur communique par un tuyau muni d'un robinet ou d'une pince, réglant l'arrivée de la matière dans les cylindres C C'. Les agitateurs D aident la chaleur à évaporer l'ac. acétique qui se dégage par K. Quand on juge la masse suffisamment épuisée, on la fait passer dans les cylindres inférieurs, ou on l'additionne d'un peu d'eau pour achever l'épuisement et décomposer le sulfate de chaux s'il s'en était formé.

Alors que C et C' dégagent de l'ac. fort qui est condensé dans des colonnes en grès N N' (fig. 48) reliées entre elles en U, les cylindres C'' C'' dégagent de l'acide faible qui est condensé dans un serpentin R. Après les colonnes N, les gaz traversent une cuve W, dans laquelle des dalles inclinées sont recouvertes d'un carbonate alcalin ou alcalino-terreux. La vapeur d'eau et les traces d'acide non condensés forment une solution d'acétate alcalin ou alcalino-terreux que l'on recueille en Z.

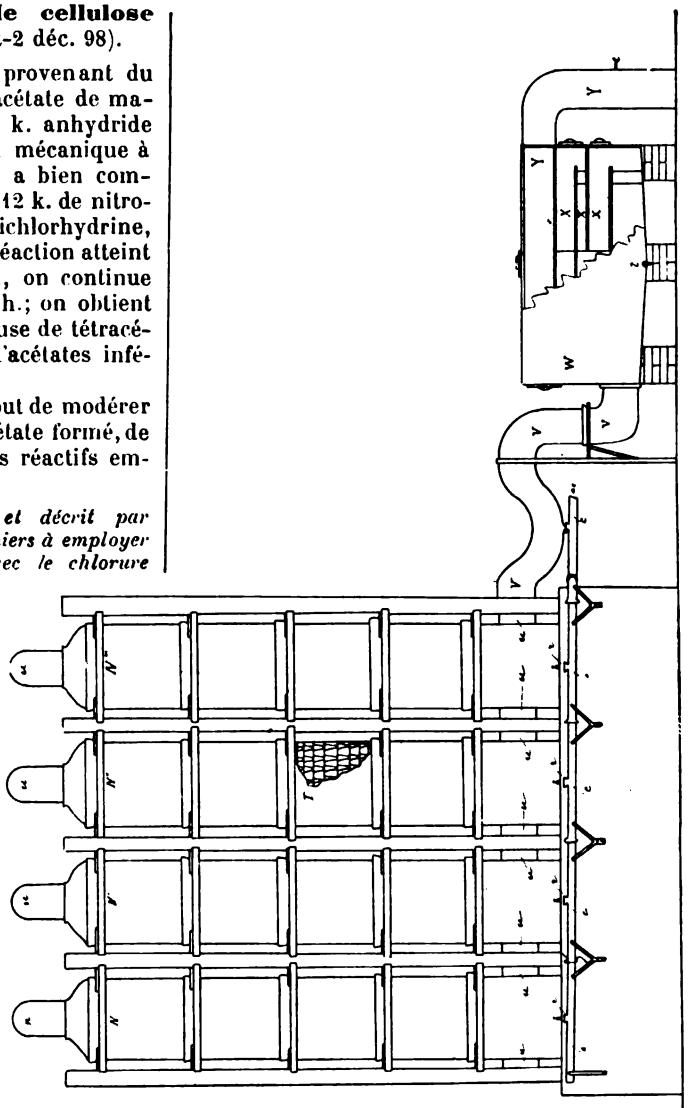


Fig. 48.

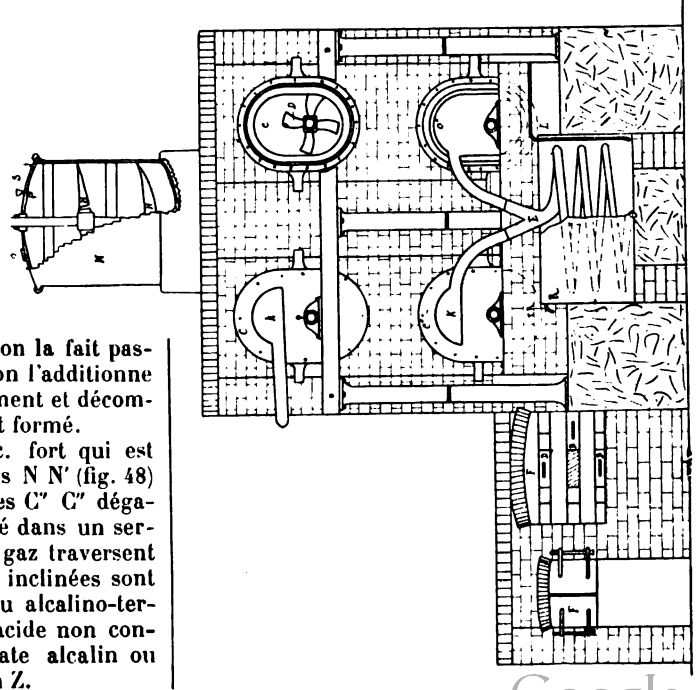


Fig. 47.

Digitized by Google

Les cylindres C C' C'' sont chauffés par un four à dalles F D, dans lequel on brûle les résidus sortant des cylindres inférieurs ; en cas d'insuffisance, on a recours à un foyer latéral F' indépendant.

MATIÈRES COLORANTES

ORGANIQUES. — **Extraction des principes colorants contenus dans les substances végétales au moyen de solutions de kétones** [*Boeringer*] (B. F. 281165, 6 sept.-13 déc. 98).

Remplacement de l'acétone ordinaire par l'éthylméthyle, la diéthyle, dipropyle, etc., qui bouillent de 80° à 227° C. au lieu de 56°, point d'ébullition de la cétone ordinaire. Ces cétones dissolvent rapidement et complètement la matière colorante, sans dissoudre le tannin, les glucosides et autres impuretés naturelles.

Ce sont des dissolvants assez chers si l'on tient compte du prix actuel des matières colorantes naturelles.

AZOÏQUES. — **Production de nitramines monohalogénées aromatiques et de mat. color. qui en dérivent** [*Man. Lyon.*] (B. F. 281333, 12 sept.-16 déc. 98).

On dissout 34 k. 5 *p.*-nitraniline dans 200 k. HCl et 400 k. glace, et à 10° C. on introduit du chlore jusqu'à augmentation de poids de 18 k. La chlor-*p.*-nitraniline se précipite en grande partie. Cristallisée dans l'ac. acétique à 25 %, elle fond à 105° C.

On la diazote (50 k.) en solution acétique (600 k. acide à 50 %) et chlorhydrique (350 k.) à 30° C. avec 20 k. 70 nitrite. On refroidit alors à 5° C. et introduit 23 k. β-naphtylamine sulfo F avec acétate de soude en excès. On rend alcalin avec CO^3Na^2, chauffe à 50° et filtre. Le colorant teint la laine en rouge bleuâtre vif. Par réduction ménagée, les colorants ainsi obtenus donnent de nouvelles nuances. Suit toute une liste.

Par réduction des colorants azoïques nitrés, on arrive souvent à des nuances toutes différentes de celles que l'on obtient en saponifiant, par exemple, des dérivés acétylés des amino correspondants ; dans le cas présent, cette réduction ne présente pas de difficultés ; en général, ces colorants chlorés se distinguent des dérivés non chlorés correspondants par un pouvoir égalisateur bien inférieur.

Fabrication de mat. color. azoïques en partant de l'ac. picramique [*Cie Par.*] (B. F. 278116, addition du 29 juill.-18 nov. 98).

Il ajoute aux amino-naphtolsulfo du brevet principal les ac. **1. 5. 7. 1. 8. 4. 6.** amino-naphtolsulfo ou les ac. alphyl et alcoylamino-naphtolsulfo.

Les colorants renfermant l'acide picramique sont généralement caractérisés par une sensibilité excessive aux métaux (cuivre) et aux sels métalliques ; un colorant de ce groupe, le « NOIR GRANIT », n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Préparation de matières colorantes tri- et polyazoïques [*Ludwig*] (B. F. 280444, 9 août-21 nov. 98).

Les colorants monoazoïques formés en solution acide (+ 1 mol. *p.*-nitrodiazobenzène + 1 mol. naphtionate) et les produits intermédiaires (1 mol. tétrazoditolyl + 1 mol. naphtionate) peuvent encore fixer en solution alcaline une deuxième molécule de *p.*-nitrodiazobenzène.

Les combinaisons intermédiaires formées en milieu acide et combinées à 1 mol. *p.*-nitrodiazobenzène peuvent encore s'unir à une deuxième mol. de phénol, d'amine ou d'aminonaphtol ainsi que leurs ac. sulfonés et carboxylés.

Par contre, les colorants nitrodiazoïques primaires formés au moyen de 1 mol. amino ou oxy-dérivé et 2 mol. *p.*-nitrodiazobenzène doivent d'abord être réduites, pour être ultérieurement transformées, grâce à leurs propriétés de bases diazotables, en nouveaux colorants par combinaison avec les amines, phénols, etc.

Le paranitrodiazobenzène se fixe en effet sur bien des amines ou produits intermédiaires dont la copulation paraît impossible de prime abord, par exemple la primuline. Dans le cas présent, on ne voit pas trop la nécessité de transformer des nuances vives en nuances brunes assez ternes par la paranitraniline diazotée. On diminue la valeur technique des produits et on en augmente le prix.

Prép. de combinaisons intermédiaires (L) facilement solubles et leur transformation en matières colorantes [*Ludwig*] (B. F. 280440, 9 août-21 nov. 98).

Les combinaisons intermédiaires L s'obtiennent, en général, par l'action rapide d'un tétrazo sur les naphtylamines et aminonaphtols ou dérivés sulfoniques et précipitant par le *p.*-nitrodiazobenzène.

Ces produits intermédiaires sont transformés en couleurs par combinaison avec les amines, phénols, etc., ou en réduisant le corps L uni à 2 mol. de *p.*-nitrodiazobenzène, diazotation ultérieure et copulation avec amines, phénols, etc.

Ce brevet rappelle assez le procédé de l'usine de Delft, qui arrive à copuler la benzidine diazotée avec le naphtionate diazoté ; en tout cas, cette « action rapide » n'inspire guère de confiance.

Préparation de colorants disazoïques [*Bayer*] (B. F. 280856, 25 août-2 déc. 98).

23 k. 7 HCl de l'acétyl α_1-α_2-naphtylènediamine sont diazotés avec 20 k. HCl à 23 % et 7 k. nitrite, et versés, à 10° C., dans 27 k. α-naphtylamine α et β-sulfonate de Na (ac. Clève) dissous dans 500 lit. d'eau et 20 k. acétate de soude cristallisé ; après avoir remué quelque temps, on ajoute 30 k. soude à 33 % et 11 k. nitrite, puis 110 k. HCl à 23 % ; on agite 6 h. et filtre. Le résidu mélangé à 300 lit. d'eau est introduit à 0° dans une solution de 25 k. α_1-α_2-naphtol sulfonate de Na et 35 k. CO^3Na^2 dans 500 lit. d'eau. On précipite par le sel, filtre, presse, redissout dans 5000 lit. d'eau, mélange avec 150 k. NaOH à 33 %, fait bouillir peu de temps, additionne de 180 k. sel marin et 80 k. HCl à 23 % et filtre la couleur.

Ce colorant diffère de celui obtenu en diazotant l'acétnaphtylènediamine, copulant avec un phénol, saponifiant, rediazotant et copulant à nouveau ; par exemple, au développement sur la fibre avec β-naphtol, la nouvelle couleur donne facilement un bleu vif, l'ancienne se combine lentement avec formation d'un bleu gris sale.

En employant le β_1-β_3 ou β_1-β_4-naphtolsulfo, le colorant, après diazotation sur la fibre et développement au β-naphtol, donne un bleu solide. En partant de l'aminonaphtolsulfo G, on a un colorant bleu foncé qui, par développement sur la fibre avec *m.*-phénylènediamine, fournit un noir.

C'est une observation très intéressante, et en effet ces colorants définitifs diffèrent totalement, ce que l'on voit

Digitized by Google

déjà par la différence des nuances après diazotage sur la fibre.

Production de colorants substantifs orangés pour coton au moyen de la nitro-*m.*-phénylènediamine et de la nitro-*m.*-toluylènediamine [*Badische*] (B. F. 280914, 27 août-2 déc. 98).

La tétrazobenzidine ne se combine qu'à une seule mol. de *m.*-phénylènediamine disulfo, et le produit intermédiaire peut être copulé avec une deuxième mol. d'amine, particulièrement la *m.*-phénylène ou toluylènediamine nitrée. Ex. : On diazote 94 k. benzidine avec 345 k. HCl 19° B. et 70 k. nitrite. Dans le tétrazo alcalinisé et refroidi, on verse 156 k. *m.*-phénylènediamine disulfo de Na ; après 6 h., on filtre le produit intermédiaire, on le délaie dans l'eau et verse dans 30000 k. d'eau renfermant 80 k. nitro-*m.*-phénylènediamine, le tout à 45° C. Après 12 h. d'agitation, on monte à 90° C., alcalinise par la soude et précipite par le sel.

Avec la tolidine, le colorant final est plus rouge ; il en est de même si l'on prend la nitro-*m.*-toluylènediamine, mais la différence est moindre.

Ces colorants se dissolvent en orangé dans l'eau chaude ; la soude ne produit aucun changement ; les acides précipitent en brun orangé. La solution sulfurique du colorant benzidine est jaune brun, celle du colorant tolidine brun rouge.

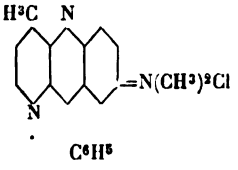
L'orangé pyramine *de la Badische se dissout difficilement, tandis que le colorant fabriqué d'après le procédé ci-dessus* — l'orangé pyramine 3G — *est très soluble, au contraire, par suite de la présence de deux groupes sulfo dans la molécule.*

OXAZINES. — **Nouvelles mat. color. bleues basiques et mat. premières nécessaires à leur fabrication** [*Leonhardt*] (B. F. 211035, addition du 2 août-18 nov. 98).

A une solution de 30 k. diméthyl-*m.*-aminocrésol dans 300 lit. d'eau et 24 k. d'une lessive de soude à 40° B. on ajoute 7 lit. 6 d'aldéhyde formique à 40 % et porte à l'ébullition jusqu'à disparition d'odeur. La solution filtrée au besoin et neutralisée, à 30° C., par l'ac. acétique, donne un précipité blanc du produit de condensation. Il est soluble dans les alcalis et les acides dilués. Ce produit (10 k.), chauffé avec HCl nitrosodiméthylaniline (19 k.) et 50 lit. d'alcool, donne un colorant bleu, de propriétés identiques à la couleur du brevet principal.

SAFRANINES. — **Production d'aposafranines sulfoniques** [*Act. Gesel.*] (B. F. 279589, 8 juill.-21 août 98).

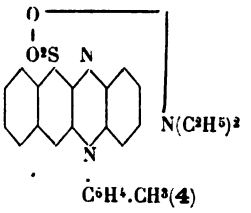
On fait dissoudre 10 k. aposafranine :



dans 100 litres d'eau, ajoute 10 k. bisulfite de soude, et chauffe au bain-marie. La coloration devient jaune brun et il se forme un précipité. En ajoutant HCl à chaud, on précipite entièrement l'aposafranine sulfo formée, qui est insoluble dans l'eau, les acides ou les carbonates alcalins dilués.

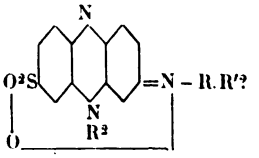
Ex. II. On part du bleu neutre. Le sulfo formé a presque les mêmes propriétés que le précédent.

Ex. III. 10 k. isorosinduline :



sont chauffés au b.-m. avec 10 k. sulfite de soude et 200 l. d'eau ; la solution se fait lentement avec une couleur jaune brun. On filtre, rend alcalin par addition de carbonate de soude. L'action oxydante de l'air transforme en colorant l'acide disulfonique. Il teint la laine sur bain acide en violet foncé.

Dans les réactions précédentes, le groupe sulfo se met probablement en *para* de l'azote azinique :

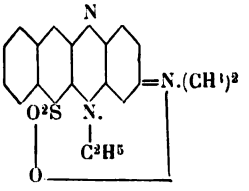


Ces groupes sulfo sont facilement remplaçables ; par ex. les alcalis, ou amines primaires, les transforment en safranines ou safraninones.

Procédés de production de safranines [*Act. Gesel.*] (B. F. 279591, 8 juill.-20 oct. 98).

On a transformé les sulfo du brevet précédent en safranines identiques à celles du B. F. 271572.

Ex. I. 10 k. de l'isorosinduline sulfo :



sont chauffés, 4 h., à 150° C., en vase clos avec 100 k. d'alcool et 20 k. NH^3. On chasse l'alcool, le colorant est dissous dans HCl et précipité par NaCl ; il est identique au colorant de l'ex. I du B. F. 271572.

Ex. II. On part de la diéthylphénylisorosinduline sulfo.

Ex. III. On part de la diéthyltolylaposafranine sulfo.

PHTALÉINES. — **Fabrication des colorants de la série des phtaléines** [*Fabriques Bâloises*] (B. F. 280925, 29 août-6 déc. 98).

On combine les éthers des dialkylrhodols (42 k. dans 200 k. SO^4H^2 à 66° B.) à l'aldéhyde formique (16 k. à 40 % et 100 k. SO^4H^2 à 66° B). La température s'élève, on laisse la masse à elle-même quelques jours à 15° C. ; on verse sur de la glace et précipite par le sel.

Pour avoir le chlorhydrate, on dissout le sulfate dans 60 k. alcool et 70 k. d'eau, et ajoute, à chaud, 70 k. HCl à 20° B. ; après quelque temps, on ajoute une solution de sel marin. Le chlorure précipité est une poudre brillante, verdâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool, sans fluorescence, contrairement au produit primitif. Il teint en rouge jaunâtre le coton tanné, et, imprimé avec l'oxyde de zinc, il donne une laque rouge jaune ne changeant pas au vaporisage,

Digitized by Google

tandis que celle du produit non modifié vire au violet bleuâtre.

Il serait intéressant de connaître l'équation chimique correspondante à cette réaction.

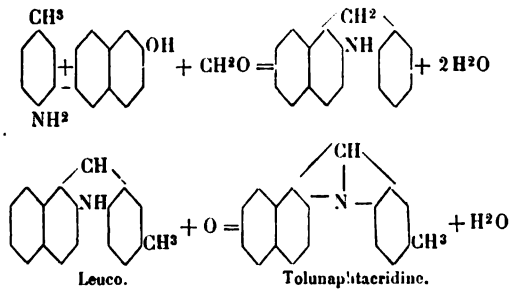
ACRIDINES. — **Préparation de diamino-phényl-acridines asymétriques et leurs dérivés alcoylés** (B. F. 267848, addition du 5 août-23 nov. 1898).

On empêche la formation de produits résineux en condensant la *p.*-aminobenzaldéhyde avec les dérivés du sesquichlorure de fer en solution alcoolique.

Ex. : A 5 p. 5 HCl phényltoluylènediamine dans 16 p. d'alcool, on ajoute un mélange de 2 p. 4 *p.*-aminobenzaldéhyde avec 5 p. 5 sesquichlorure de fer cristallisé. On fait bouillir 6 h. à reflux, et chasse ensuite l'alcool par distillation. Le résidu est dissout dans 200 p. d'eau chaude; on agite bien, filtre et ajoute 5 p. 5 ac. nitrique à 40° B.

Production de nouveaux dérivés de la série de l'acridine [*Act. Gesel.*] (B. F. 280372, 6 août-19 nov. 1898).

La tolunaphtacridine s'obtient : 1° par l'action de l'aldéhyde formique sur la *p.*-toluidine et le β-naphtol ou en condensant l'aldéhyde et le β-naphtol et faisant agir la *p.*-toluidine sur le corps formé, ou encore en condensant l'aldéhyde et l'amine et faisant réagir le β-naphtol, et finalement oxydant les produits ainsi obtenus. La réaction se passe ainsi :



Ex. I : 3 k. trioxyméthylène sont ajoutés à une cuite de 16 k. β-naphtol et 11 k. *p.*-toluidine, chauffée à 150° C. On porte alors à 200° C.; on enlève l'excès d'amine en chauffant à 300°. Le résidu est dissous dans l'ac. nitrique. Par refroidissement, le sel cristallise. La base fond à 158° C.

Ex. II : Le produit huileux de la condensation de 20 kil. *p.*-toluidine et de 20 kil. benzaldéhyde est jeté dans une quantité égale de β-naphtol chauffé à 180°C. On monte à 200° C., refroidit, rend alcalin et distille à la vapeur d'eau. Le résidu est repris par NO^3H.

Ex. III : Parties égales du β-naphtol et du produit de condensation de 76 k. d'aldéhyde *p.*-nitrobenzoïque et de 54 k. *p.*-toluidine sont chauffés à 190-195°. Une réaction violente se déclare et la masse devient rouge foncé. On l'épuise froide avec de l'alcool; le résidu forme la *p.*-nitro-phényl-tolunaphtacridine.

ANTHRACÈNE. — **Fabrication de nouvelles mat. color. dérivées de l'anthraquinone** [*Bayer*] (B. F. 243315, addition du 16 sept.-23 déc. 98).

Emploi, dans les procédés du brevet principal, des *p.*-dinitroanthrarufine et *p.*-dinitrochrysazinedisulfo décrits dans B. F. 266999.

Les colorants obtenus teignent la laine non mordancée en bleu et bleu vert.

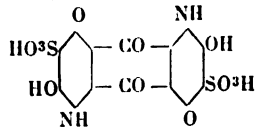
Addition du 4 oct. 98-5 janv. 99.

On arrive aux mêmes produits obtenus en condensant la quinizarinesulfo avec les bases aromatiques, si l'on part des **1-4** amino-oxyanthraquinonesulfo; ces derniers corps sont obtenus en traitant la nitroquinone α et β-sulfo par du sesquioxyde de soufre (*Ber.* **15**, 514, **29**, 2934).

Ex : On chauffe, au b.-m., en agitant, 100 k. *p.*-toluidine, 10 k. $SnCl^2$, 8 k. ac. borique, 10 k. sel de K de l'α-amino-oxyanthraquinonesulfo. La couleur jaune de la masse vire au vert intense; quand elle ne change plus, on refroidit à 50° C. et verse dans HCl dilué. Le colorant recueilli est chauffé avec de la soude; le sel alcalin formé teint la laine, mordancée ou non, en vert solide.

Préparation de colorants de la série de l'anthraquinone [*Bayer*] (B. F. 281125, 5 sept.-12 déc. 98).

La cuite de la **1-5** dinitroanthraquinone avec SO^4H^2 à 40 % et un peu de soufre, jusqu'à solubilisation, donne, versée dans l'eau, une solution rouge bleuâtre d'où, par le sel, on précipite l'hexaoxyanthraquinone-disulfo. Or la cuite ne renferme pas ce corps, mais un produit intermédiaire qui se dissout dans l'eau en violet bleuâtre passant rapidement au rouge, mais restant violet en présence d'un réducteur, l'ac. sulfureux par exemple. Ce produit intermédiaire est la diquinone diamine de la diaminoanthrachrysènedisulfo :



que l'on obtient aussi par l'oxydation de ce dernier corps.

La transformation de la quinone-imine en hexaoxyanthraquinonedisulfo a lieu en deux phases : en présence d'eau ou d'acides dilués, il dégage de l'ammoniaque et se transforme en anthradiquinone de l'hexaoxyanthraquinone disulfo, soluble dans l'eau en violet rouge et en bleu dans SO^4H^2. Cette substance est elle-même très instable en solution aqueuse et elle se transforme en hexa-anthraquinonedisulfo. Pour isoler le produit intermédiaire, on le précipite très vite sous une forme solide.

Ex. I : 10 k. dinitro-anthraquinone **1-5** sont chauffés 1 h. 1/2 à 2 h., à 130° C., avec un mélange de 200 k. SO^4H^2 à 30 % SO^3 et 2 k. S. On refroidit la solution à 0-10° C. et la fait couler dans une solution de KCl refroidie à — 10° C. On filtre et sèche à basse température. Se dissout dans SO^4H^2 en bleu verdâtre, ne changeant pas par l'ac. borique; la solution aqueuse, violet bleuâtre, devient bleu verdâtre par la soude. La quinone-imine se dissout, à froid, en jaune; dans le bisulfite, en chauffant ou acidulant, il se forme du diaminoantrachrysonedisulfo.

En partant de la dinitro-anthraquinone **1-8**, on a un produit intermédiaire que les réducteurs transforment en un isomère du diaminoanthrachrysonedisulfo, et qui, chauffé avec les ac. dilués puis SO^2, se transforme en alizarinehexacyaninedisulfo.

Pou rpréparer le diaminoanthrachrysonedisulfo, il est inutile d'isoler le produit intermédiaire; on le réduit directement.

Digitized by Google

Ex. II : La cuite précédente refroidie à 20-30° C. est versée dans 1 500 litres d'eau glacée additionnée de 20 k. bisulfite, on chauffe à 50° C. et précipite par le sel. Le colorant obtenu se dissout en violet bleu dans l'eau et donne sur laine chromée un bleu verdâtre solide.

Ex. III : Enfin, on peut introduire le réducteur, 20 k. Zn en grenaille, dans la cuite refroidie.

INDIGO. — **Nouveaux dérivés de la pipérazine, de colorants et de leurs dérivés indigotiques** [*Badische*] (B. F. 283083, 12 oct. 98-10 janvier 99).

Les éthers des glycine-carboniques, chauffés à 200° C. seuls, ou dans un solvant indifférent, se transforment en corps insolubles dans les acides et alcalis dilués, très peu solubles dans le chloroforme et l'alcool méthylique, bien solubles dans le nitrobenzène ou l'aniline, en un mot présentant les réactions des pipérazines.

Ex. I : On chauffe, à 250° C., 1 k. éther diéthylique du *p*.-tolylglycinecarbonique dans 1 k. 5 pétrole lourd; quand il s'est formé un magma de cristaux, on refroidit, filtre, lave à la ligroïne, fait bouillir avec de l'ac. acétique glacial. Par refroidissement, on a le corps pur jaune clair.

Ex. II : 1 p. éther diéthylique de la β-naphtylglycine carbonique est chauffé 1 h. à 260° C. avec 2 k. naphtalène α-chloré. On broie après refroidissement, et extrait avec l'alcool bouillant, ou l'acétone, le benzène, etc.

Ex. III : Pour transformer les produits ci-dessus en ac. indoxylique et indigo, on mélange 1 p. du produit avec 4 p. KOH à l'abri de l'air et à 250-280° C. jusqu'à coloration orangé foncé. La fonte refroidie et pulvérisée est introduite, à 0° C., dans 6 k. SO^4H^2 à 22° B., on filtre. Pour avoir l'indigo, on dissout dans l'eau et oxyde par l'air.

Ces synthèses de l'indigo ne présentent qu'un intérêt scientifique.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Préparation de nouveaux dérivés du benzène, du toluène et du naphtalène propres à la fabrication de matières colorantes** [*Vidal*] (B. F. 282064, 11 oct. 98-10 janv. 99).

On chauffe à feu nu, à 288° C., en agitant, 17 k. *p*.-sulfanilique, 17 k. phénol impur et 70 k. soude; à 40° B., il se dégage NH^3 et il se forme un produit brun rougeâtre précipitant de sa solution alcaline par oxydation à l'air. On opère ainsi avec l'acide naphtionique, le *p*.-disulfoazo et oxyazobenzène.

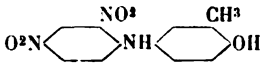
Préparation de thiodérivés aromatiques teignant directement le coton [*Vidal*] (B. F. 282065, 11 oct. 98-10 janv. 99).

Dans la masse en fusion du brevet précédent, quand le sulfanilique a disparu, on ajoute 20 k. soufre broyé. Il se produit une vive réaction, il distille du phénol, la masse se colore fortement en noir, il ne se dégage pas d'hydrogène sulfuré. La couleur, séchée à feu nu, teint directement le coton en noir bru

En somme, cela revient à chauffer l'hydroquinone avec un alcali et du soufre en présence de l'ammoniaque : la définition scientifique du produit intermédiaire serait assez difficile.

Production de colorants noirs directs pour coton [*Man. Lyon.*] (B. F. 271909, add. du 4 nov.-2 oct. 98).

Emploi des homologues de l'oxydinitrodiphénylamine, obtenus avec l'aminocrésol au lieu de *p*.-aminophénol ou du dinitrochlortoluène au lieu de dinitrochlorbenzène. Le corps :



donne les nuances les plus intéressantes.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT. — **Blanchiment dans le vide par l'ac. sulfureux** [*Floquet et Bonnet*] (B. F. 263251, addition du 5 oct. 98-5 janv. 99).

Application du procédé à la stérilisation des peaux et fourrures.

TEINTURE. — **Production, sur la fibre préparée ou non avec des phénols, des combinaisons de tannin, antimoine ou de chrome des mat. color. contenant le groupe des quinone-imines en partant de leurs composants par la voie de l'impression** [*Cie Par.*] (B. F. 276555, addition du 3 oct. 98-5 janv. 99).

Emploi des monoéthers des dioxybenzène et naphtalène pour rendre plus solides au savon les laques produites sur la fibre. (Voy. *Bleu de nitroso*, *R. G. M. C.*, 1898, p. 400).

Rappelons à ce propos que c'est Horace Kœchlin qui a fait connaître les premiers essais de Witt sur la production d'un bleu sur fibre par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur la résorcine ou l'orcine — le bleu nitroso MR. — Ces expériences n'avaient pas donné de résultat parce qu'un mélange épaissi de ces deux produits se décompose déjà à froid (Bulletin de Mulhouse, 1882, p. 532).

Production de teintes solides sur la fibre de laine en partant de matières colorantes monoazoïques dérivant de l'ac. picramique [*Cie Par.*] (B. F. 280329, 4 août-18 nov. 98).

Les couleurs monoazoïques dérivées de l'ac. picramique sur les naphtols et naphtylaminesulfo, etc., teignent la laine en nuances foncées. Par un traitement au chromate, il se forme des *laques* de chrome allant du brun rouge et brun au noir et vert. Cette formation de laques est indépendante du second composé uni au diazopicramique.

Ex. I : Brun sur 2 pièces, 40 k. On teint dans un bain de 100 k. d'eau additionné de 1 k. 600 couleur : diazo-picramique + α-naphtylamine 7 sulfo, 40 k. sulfate de soude, 1 k. 6 SO^4H^2 à 66° B.; on entre la marchandise mouillée, monte en 1/2 h. à l'ébullition que l'on maintient 1 h., puis ajoute 1 k. 200 bichromate de potasse ou de soude et continue l'ébullition pendant 1 h.

Nouveau procédé de teinture des tissus [*Dommer*] (B. F. 281659, 26 sept.-27 déc. 98).

Un tissu imprégné de ferricyanure de potassium est exposé à la lumière sous un négatif ou un découpage; le sel est décomposé avec fixation d'oxyde de fer. On lave et teint avec une couleur montant sur mordant de fer.

Un certain nombre de sels de fer se décomposent bien plus nettement que le ferricyanure.

Procédé d'application de colorants azoïques et de leur fixation sur la fibre en teinture

Digitized by Google

B. F. 281375. — Dispositif pour le mercerisage des fils.

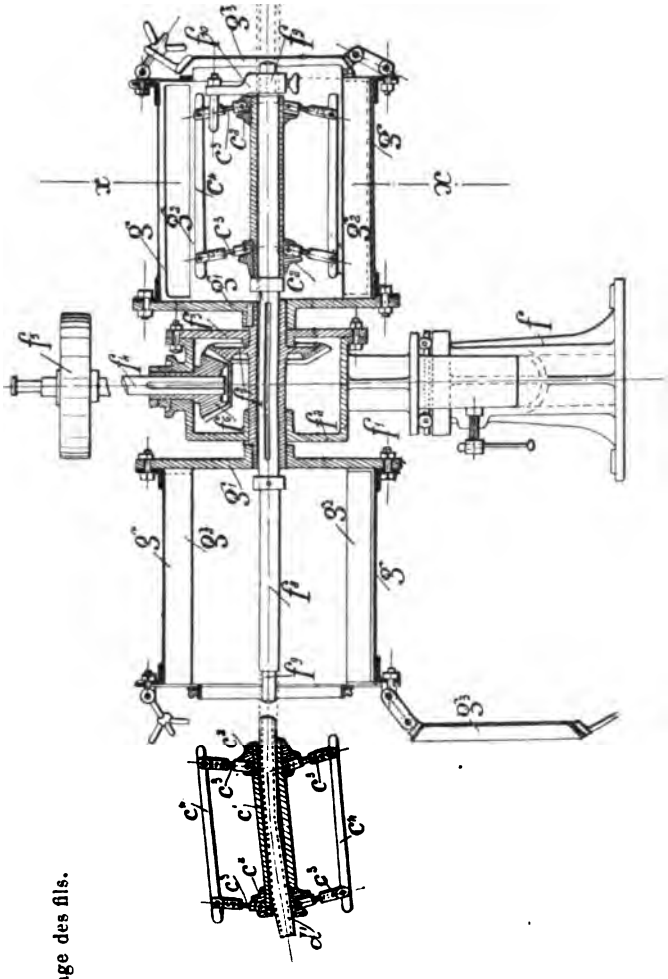


Fig. 50.

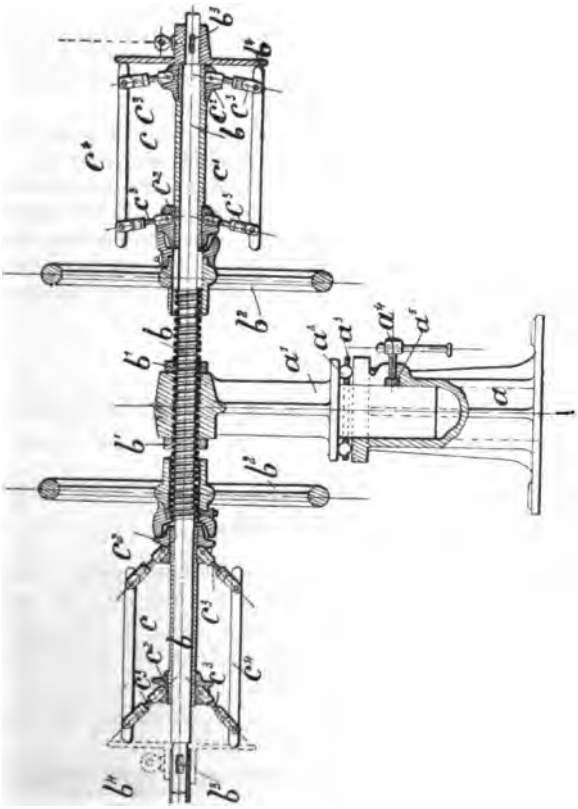


Fig. 49.

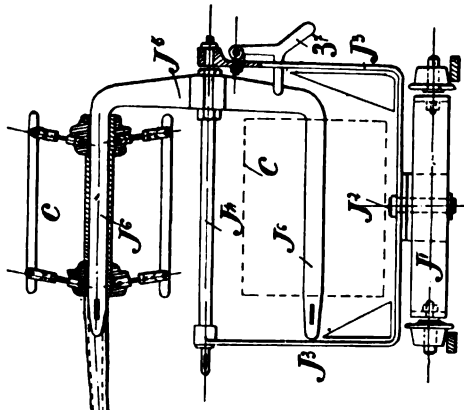


Fig. 52.

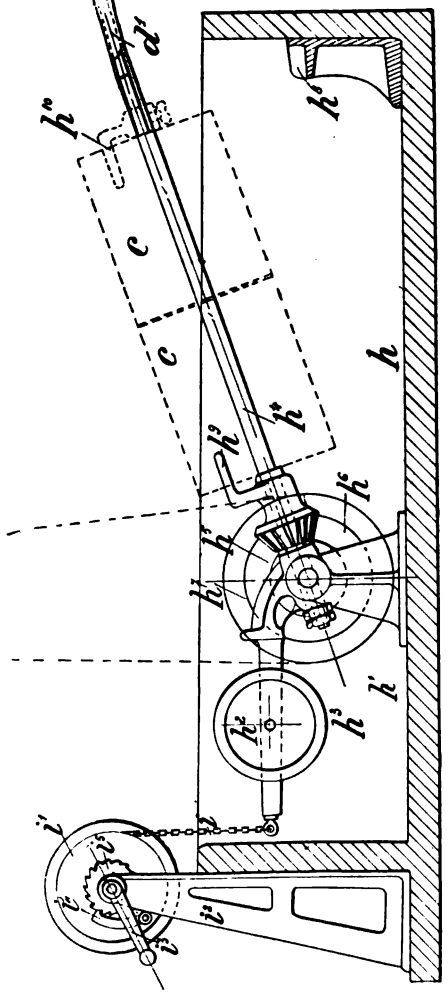


Fig. 51.

Digitized by Google

et en impression [*Société franç. coul. d'anil.* (B. F. 281514, 13 sept.-21 déc. 98).

Ex. I : On plaque les écheveaux de coton, de préférence mercerisés, dans une solution de 15 gr. benzène-azo-phénol, 500 c.c. d'eau bouillante et 15 gr. soude à 40° B.; on tord, et entre en diazo de *p.*-nitraniline, 10 gr. dans 1 000 c.c.; on rince après développement. On obtient un brun jaune. Avec le diazo d'α ou de β-naphtylamine, on a des bruns rougeâtres. Les diazo de benzidine et tolidine donnent des bruns jaunes.

Ex. II : Le coton teint avec le benzène azo-α-naphtylamine azo-phénol, 115 gr. dans 500 c.c. d'eau et 15 gr. soude à 40 B., est ensuite passé en diazo dianisidine (10 gr. par litre, etc.); on a un brun noir.

Les colorants azoïques employés ne se fixent guère mieux sur la fibre que le β-naphtol et les nuances obtenues n'ont rien de remarquable ; on y arrive d'une manière plus simple par les procédés en usage qui ont pour base le β-naphtolate.

SOIE ARTIFICIELLE. — **Perfectionnement apporté à la fabrication de la soie artificielle et appareil réalisant ledit perfectionnement** [*Barbelenet*] (B. F. 281715, 28 sept.-27 déc. 98).

Les bobines de soie artificielle venant de la filature (procédé à la nitro-cellulose), sont enfilées dans des tubes creux A, à parois minces, et placées par séries dans un bac B pouvant être chauffé avec de l'eau chaude, à une température convenable. Tous ces tubes correspondent par un collecteur commun avec un réfrigérant communiquant avec un récipient F^3 en verre. Le tout étant hermétiquement fermé, on fait le vide dans l'appareil, et on porte l'eau de la cuve B à 70° C. A cette température, la nitro-cellulose n'est pas altérée, et les solvants qu'elle renferme sont ainsi récupérés par distillation en même temps que la matière est séchée.

Fabrication d'une soie artificielle [*Voltereck*] (B. F. 275365, 25 fév.-6 juin 98).

On imprègne un fil de coton d'une solution de cellulose (solution dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, ou de l'alcali-cellulose dans le sulfure de carbone, ou de nitro cellulose dans un solvant connu), que l'on coagule par un moyen convenable et débarrasse du solvant. La fixation a lieu par un acide étendu si l'on emploie le cuivre, ou un réducteur si l'on utilise la nitro-cellulose.

Ce procédé ne diffère du procédé Pauly, décrit dans cette Revue, II, p. 474, *qu'en ce qu'il emploie, outre la solution de la cellulose ordinaire dans le cuivre ammoniacal, la dissolution de l'alcali-cellulose dans le sulfure de carbone.*

MERCERISAGE. — **Dispositif pour le mercerisage des fils** [*Krissmanech et Auderieth*] (B. F. 281375, 13 sept.-16 déc. 98).

Revendication. — 1° Un dispositif pour le mercerisage et le lavage des fils qui se compose en substance d'une colonne a^1, pivotant sur un axe vertical (fig. 49) et supportant un arbre horizontal *b*, sur un côté duquel on monte un dévidoir vide *c*, que l'on garnit de fil et que l'on ajuste, tandis qu'en même temps, de l'autre côté de l'arbre, un dévidoir tout garni peut être enlevé ; un appareil de mercerisage (fig. 50), qui se compose de deux tambours horizontaux *g* disposés diamétralement, et pivotant sur une colonne verticale centrale f^1, auxquels, après les avoir garnis alternativement de dévidoirs de fil, on communique un mouvement de rotation autour de leur axe horizontal f^8 et qui, après avoir tourné de 180°, peuvent être ouverts pour permettre l'enlèvement du dévidoir portant le fil, et d'un dispositif de rinçage (fig. 51) qui se compose d'une série de cuves *h* dans chacune desquelles se trouve un cylindre h^4 tournant sur un axe horizontal, et sur lequel on peut monter une série de dévidoirs, qu'on enlève une fois que l'opération du rinçage est terminée, et que l'on place sur un chariot de transport (fig. 52), qui les conduit à la chambre de séchage, les différentes parties de ce dispositif étant mises en connexion par des tubes amovibles *d* d^1, qui permettent le passage facile des dévidoirs d'un appareil sur un autre.

2° Dans un dispositif, du genre revendiqué sous 1°, l'appareil de montage des écheveaux sur dévidoirs dont l'arbre horizontal *b* est muni à ses extrémités extérieures de disques de serrage b^4, et sur le milieu des roues à main b^2 peuvent se visser, dans le but de tendre les écheveaux de fil des dévidoirs *c* montés sur l'arbre *b* d'une façon simple et facile.

3° Dans un dispositif du genre revendiqué sous 1°, des palettes g^2 placées en biais sur les parois intérieures des tambours *g*, et qui, pendant l'opération, élèvent le liquide de mercerisage jusqu'à une certaine hauteur et le déversent ensuite sur le dévidoir *c* garni de fil, qui se trouve à l'intérieur du tambour G.

4° Dans un dispositif du genre revendiqué sous 1°, les dévidoirs *c* dans lesquels chacune des lattes portant le fil se compose de plusieurs lames métalliques fixées symétriquement aux bras-guide c^2 dont les bords supérieurs sont recourbés de façon à former des intervalles recouverts par les écheveaux de fil, dans lesquels le liquide de mercerisage ou de lavage peut pénétrer.

UNE ASSOCIATION GÉNÉRALE ENTRE LES INDUSTRIELS ET CHIMISTES

DES INDUSTRIES DU BLANCHIMENT, DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS DES FIBRES TEXTILES

Une tendance générale porte les grandes industries modernes à se grouper, à s'unir, et nombreuses sont celles qui, sous la forme de syndicats, d'associations, etc., ont réuni leurs forces éparses pour une action commune, soit près des pouvoirs publics dans les questions d'ordre général, impôts, douanes, accidents du travail, etc., etc., soit en vue de réaliser des réformes utiles à tous, soit encore pour l'examen de points techniques à l'ordre du jour et dont la solution nécessite une entente commune.

Les industries qui traitent les fibres textiles en vue de les modifier sont restées jusqu'à présent en dehors de ce mouvement : on doit le regretter à divers points de vue.

Il existe bien, dans les principaux centres tein-

Digitized by Google

turiers, dans le Nord, à Lyon, à Rouen, etc., des chambres syndicales entre industriels de même profession, mais leur action toute locale est par cela même forcément restreinte. Il y a aussi les Sociétés industrielles, à Rouen, dans le Nord, l'Est, etc., quelques-unes, par leur comité de chimie, exercent une action favorable, que l'on peut regretter n'être pas plus étendue.

Cela se comprend, si l'on réfléchit que les Sociétés industrielles, par cela même qu'elles embrassent toutes les industries, les beaux-arts, quelquefois l'agriculture, dispersent leurs efforts et leurs ressources souvent restreintes.

D'un autre côté, la spécialisation est une nécessité de la vie moderne, et tout effort a bien plus de chance d'aboutir à un résultat s'il est fait par tous les représentants d'une seule industrie et en vue d'un but commun.

Ces considérations ne me sont pas exclusivement personnelles ; certes, j'y pensais depuis longtemps, et si de multiples occupations, dont mon *Traité des matières colorantes* et la fondation de cette *Revue* n'étaient pas les moindres, m'en avaient laissé le loisir, peut-être aurai-je songé déjà à en tirer la conclusion pratique qu'elles comportaient. Cette année, diverses personnes m'ont entretenu de ces mêmes idées en insistant très aimablement pour que je prisse l'initiative d'une Association générale entre les industriels et chimistes s'occupant de teinture et des industries connexes. A la veille de l'Exposition de 1900, cette entreprise paraissait d'autant plus intéressante qu'elle permettait d'entrevoir la possibilité d'organiser, pour cette date mémorable, un Congrès qui réunirait toutes les personnes, savants, chimistes et industriels, s'occupant de l'application des couleurs.

Toute séduisante que fût cette perspective, la tâche à entreprendre n'en apparaissait pas moins horriblement lourde et hérissée de difficultés; mais ni la peine, ni les tracas, ni les soucis ne doivent arrêter quand on croit en un résultat utile à son pays et destiné à rendre service aux intéressés.

Je me suis donc rendu aux raisons que l'on m'indiquait et j'ai adressé à un certain nombre de personnes une lettre et un avant-projet de la future Association, en leur demandant leur avis. Bien entendu, il ne s'agissait que d'une adhésion de principe, puisque les bases mêmes et la direction à donner à la Société projetée ne peuvent sortir que d'une discussion approfondie entre les intéressés. J'ai eu le plaisir de recevoir des encouragements qui me font espérer, qu'une fois bien connue et comprise, l'idée sera appréciée à sa valeur et fera son chemin.

Il ne s'agit pas bien entendu d'une affaire commerciale, mais uniquement d'une Société d'études dans le genre de celle qui existe entre les chimistes et industriels de la sucrerie et de la distillerie et qui, depuis sa fondation, a rendu tant de services à ces industries.

Je n'ai pas la prétention de fixer définitivement le programme de l'Association; d'une façon générale, elle devra s'occuper de toutes les questions économiques, commerciales, industrielles et techniques intéressant les industries qu'elle réunira. Représentant officiellement ces industries, elle pourra agir efficacement auprès des pouvoirs publics toutes les fois que les intérêts de ses membres l'exigeront, et sous ce rapport, par la connaissance approfondie des questions qu'elle agitera, elle pourra rendre bien des services. Elle s'occupera d'étudier, d'exécuter ou de faire exécuter tous travaux ou essais d'intérêt général capables de faire progresser et d'améliorer les industries dont il s'agit : par exemple, établir des procédés simples et pratiques pour l'analyse et l'examen des drogues et des couleurs ; trouver des méthodes générales pour déterminer les qualités et la résistance des couleurs, etc.

Elle organisera des Congrès annuels où seront examinés les problèmes à résoudre et les solutions proposées ; elle pourra, par des concours pratiques, avec prix importants, récompenser les meilleurs procédés et appareils ou tout autre progrès qu'elle jugera utile.

A mon avis, il me semble que le premier effort à faire serait l'organisation, pour 1900, d'un Congrès réunissant les industriels, les techniciens et les savants qui s'occupent de l'application des couleurs aux fibres textiles. Ce projet doit réussir : il serait une occasion unique de réunir et faire entrer en relations les professionnels qui viendront visiter l'Exposition.

Pour jeter les fondements de l'Association générale future, une conférence est projetée à Paris, vers Pâques; toutes les personnes que la question intéresse *pourront y assister*; *il leur suffira de me faire connaître leur désir, pour recevoir une convocation.*

Ont déjà adhéré en principe à cette conférence : MM. Berthier (Pierre) de la maison Berthier frères, blanchiment, teinture et apprêt, à Villefranche ; Besselièvre, fabricant d'indiennes à Maromme ; Biehler, chimiste à Belfort; Blin (Jules), de la maison Blin et Blin, d'Elbeuf ; Blondel, teinturier à Rouen ; Bonnet, directeur de la teinturerie Marot, à Troyes ; Bouillod, administrateur de la Société de blanchiment, teinture et impression de Villefranche ; David, teinturier à Paris ; Gros, teinturier à Remiremont ; Knœpflin, chimiste à la Société de Villefranche ; Kœchlin (René), chimiste, de la maison Kettinger, à Rouen ; Lederlin, administrateur des établissements de Thaon ; Meunier fils, teinturier à Suresnes ; Mollet, administrateur de la blanchisserie et teinturerie de Cambrai ; Piequet, chimiste, maison Wallon à Rouen ; Schultz, blanchisseur et teinturier à Darnétal.

Je suis à l'entière disposition des personnes qui désireraient des renseignements complémentaires ou qui auraient des idées particulières sur la question. Toute communication sera la bienvenue.

LÉON LEFÈVRE.

Digitized by Google

IMPORTATIONS ET EXPORTATIONS. — PRIX ACTUEL DES DROGUES

	IMPORTATIONS						EXPORTATIONS					
	QUANTITÉS EN KILOS.			VALEURS EN FRANCS.			QUANTITÉS EN KILOS.			VALEURS EN FRANCS		
Graisses, Huiles, Résines, Fécules, etc.	1898	1897	1896	1898	1897	1896	1898	1897	1896	1898	1897	1896
Suif	20.297.900	25.279.348	27.823.169	9.134.055	11.375.707	13.076.809	14.791.600	10.347.974	11.340.308	6.624.720	4.656.588	5.329.945
Cire brute animale	369.500	385.234	359.613	1.108.500	1.155.702	1.078.839	150.200	133.605	137.92[illegible]	369.492	325.355	345.846
Cire végétale	306.000	309.623	127.912	300.000	309.623	127.912	6.800	16.827	12.748	6.800	16.827	12.748
Huile d'olive	23.106.400	26.237.931	22.102.187	12.480.167	13.920.748	12.403.753	5.155.000	5.751.780	6.541.681	3.299.200	3.704.147	4.567.925
— de palme	15.674.500	11.820.870	16.227.589	5.642.820	4.230.457	6.255.411	239.000	235.640	524.937	97.990	97.655	236.642
— de coco (1)	1.126.400	350.494	377.739	518.144	161.227	187.760	6.83[illegible].400	11.941.612	8.807.681	3.349.346	5.822.730	4.699.779
— de ricin	56.000	15.402	9.950	7.040	6.801	4.760	8.104.900	7.754.032	8.988.230	4.376.616	4.208.888	5.284.001
Essence térébenth.	287.700	72.193	57.663	135.219	33.931	26.525	932.300	1.411.748	1.937.980	372.920	564.993	757.754
Glycérine	355.721	403.471	515.818	383.693	435.749	557.083	7.144.208	6.547.386	5.492.820	8.664.482	7.955.073	6.426.599
Savons	692.500	486.707	470.762	200.825	143.092	138.404	22.165.800	23.874.925	23.129.101	7.536.372	8.021.975	7.771.378
Parement au savon pour l'apprêt	359.500	317.478	233.923	122.230	106.673	78.598	15.400	10.650	7.296	5.852	4.026	2.758
Résines brutes (2)	553.900	639.350	594.834	44.472	48.079	44.752	12.830.100	17.095.577	22.606.666	1.026.406	1.285.587	1.700.021
Gommes d'Europe	26.500	33.685	37.510	18.550	23.579	26.257	70.300	25.232	51.116	49.210	17.662	35.781
Gommes exotiques	6.259.500	6.262.582	6.337.823	7.135.858	7.139.344	7.226.118	3.569.300	3.034.409	3.068.093	1.069.002	3.459.227	3.497.626
Fécules	11.500	13.548	12.725	2.300	2.710	2.991	366.200	389.312	382.199	91.550	97.328	87.904
Amidon	1.198.600	1.181.334	1.589.359	479.440	472.534	508.595	760.500	1.027.340	918.10[illegible]	243.360	328.749	264.416
Dextrine (3)	62.600	90.717	161.920	21.284	30.844	51.814	96.100	127.112	41.692	30.752	41.057	12.675
Colle forte	1.240.500	1.363.000	1.494.472	831.135	920.029	874.266	8.054.500	7.868.935	8.080.853	5.396.515	5.311.532	4.715.509
Gélatine	94.100	82.920	81.944	225.840	199.008	196.665	195.800	210.092	177.760	581.526	625.023	528.836
Albumine	390.900	276.638	253.910	1.493.238	1.058.139	971.208	263.200	251.773	308.415	1.005.424	963.032	1.179.689
Alcalis.												
Ammoniaque	148.965	113.453	149.4[illegible]2	28.803	21.273	28.030	148.100	298.734	139.803	28.139	56.013	26.213
Potasse, carbonate	2.418.025	1.768.774	1.526.223	1.088.411	795.948	680.800	13.065.500	14.372.535	16.088.185	4.703.580	5.174.113	5.799.667
Soude caustique	1.772.131	1.378.402	1.109.249	407.590	314.276	252.909	4.328.800	5.002.608	4.721.982	1.082.200	1.235.644	1.167.071
Soude carbonatée	217.853	355.335	193.674	17.893	20.933	15.619	45.972.600	32.311.542	32.597.[illegible]75	30.257.77	2.735.315	2.810.624
Bioxyde de baryum	304.553	254.986	305.882	304.553	254.986	305.882	2.600	43.950	31.930	2.444	41.313	30.017
Acides.												
Acétique	436.106	342.154	664.492	130.832	102.647	225.927	180.400	173.522	222.881	75.768	73.747	94.725
Chlorhydrique	1.994.248	2.119.099	2.468.396	79.770	79.466	92.565	1.207.600	1.114.050	1.258.219	60.380	58.488	66.056
Citrique liquide (jus de citron)	1.982.984	1.831.905	1.363.964	1.011.322	934.272	695.620	46.800	68.912	50.105	23.868	35.145	25.553
Citrique cristallisé	496	325	277	1.389	910	839	112.200	83.242	74.044	282.744	209.771	199.917
Nitrique	921.637	773.948	684.337	193.544	162.529	143.711	1.000.300	702.441	493.658	210.063	147.513	103.667
Oxalique	479.938	767.319	600.298	335.957	537.125	450.224	106.400	87.103	9.480	74.288	58.795	6.857
Sulfurique	4.666.205	3.146.784	3.994.607	186.648	141.605	179.757	2.763.400	3.689.424	2.643.945	138.170	199.229	158.973
Tartrique	229.098	54.798	17.604	565.872	135.625	44.360	469.200	769.658	552.450	1.182.384	1.939.538	1.441.895
Sels.												
Calcium (hypochlorite)	1.288.117	1.713.464	2.032.903	231.861	305.853	362.875	13.293.500	13.050.420	10.810.876	2.658.700	2.662.286	2.211.539
— (pyrolignite)	»	»	»	»	»	»	375.300	103.313	86.160	60.048	16.530	12.062
Etain (sel d')	7.160	4.933	7.606	7.303	5.032	9.051	»	»	»	»	»	»
Fer (pyrolignite)	»	»	»	»	»	»	851.900	1.049.371	1.200.150	42.595	53.518	61.208
— (sulfate de)	896.221	1.353.450	3.085.928	35.849	60.905	146.582	1.343.400	1.509.013	1.748.112	53.736	67.906	83.035
Plomb (acétate de)	38.820	91.778	71.098	19.022	45.430	34.554	63.600	297.368	269.905	31.164	147.197	131.174
— (pyrolignite)	»	»	»	»	»	»	79.000	211.751	33.413	30.020	79.618	15.704
Potassium (oxalate)	38.586	142.194	71.236	34.727	127.975	71.236	7.360	6.146	2.670	6.370	5.531	2.643
— (prussiate)	15.861	37.754	87.835	20.619	49.093	140.520	465.700	248.421	89.769	614.724	326.922	143.431
Sodium (chromate) (4)	2.890.259	2.852.027	2.838.309	1.936.474	1.925.117	1.915.854	19.100	15.200	8.598	13.752	10.944	6.190
— (silicate) (5)	191.223	289.284	204.095	17.210	27.048	20.818	300.400	297.543	323.582	30.040	30.349	35.756
— (sulfate)	178.338	167.328	158.535	7.134	6.358	6.025	18.827.100	19.482.727	18.977.187	941.355	925.436	901.406
— (sulfite, bisulf.)	68.256	57.710	40.143	8.191	6.925	4.817	»	»	»	»	»	»
Alun (6)	»	»	»	»	»	»	192.700	180.481	165.30	26.978	25.719	23.550
Couleurs artificielles.												
Goudron et brai (7)	1.687.552	1.833.237	1.502.325	5.906.432	6.416.329	6.760.482	237.112	213.701	246.599	829.892	747.953	1.109.695
Produits dérivés p. distillation.	35.883.092	26.314.299	28.471.362	4.305.971	3.157.716	2.847.136	1.169.500	1.361.902	1.361.268	561.360	653.713	653.408
Produits dérivés Des produits distillés	1.588.087	1.391.010	1.430.875	6.354.748	5.564.040	6.295.832	367.900	249.514	161.331	632.788	429.164	206.504
Teintures dérivées du goudron : Ac. picr.	3.300	76	34	9.075	209	94	3.700	450	75.208	8.140	990	165.457
Teintures dérivées du goudron : Alizarine.	295.900	187.712	249.632	576.520	525.594	748.896	21.200	9.752	45.650	30.528	14.044	73.040
Teintures dérivées du goudron : Autres	987.400	1.056.952	914.688	5.924.400	6.161.712	5.716.800	682.200	612.606	596.260	2.551.428	2.401.741	2.034.747
Naturelles.												
Bois de teinture. Bûches	70.709.100	93.982.748	130.220.800	9.899.274	13.157.585	19.539.120	3.253.200	2.092.228	2.106.647	455.448	292.912	315.997
Bois de teinture. Moulus	31.100	65.318	146.629	6.220	13.070	30.792	288.400	345.546	456.151	57.680	69.109	95.792
Garance	251.800	254.749	221.281	113.310	114.637	109.534	34.700	37.982	59.704	18.738	20.510	34.927
Curcuma	243.100	157.831	383.924	72.978	47.383	88.415	23.400	30.021	33.332	7.049	9.112	7.852
Quercitron	916.600	834.571	1.144.000	119.158	108.194	148.828	2.000	28.372	29.449	260	3.688	3.828
Safran	57.700	36.649	45.248	3.462.000	2.198.940	2.262.400	30.600	20.923	26.561	2.754.000	1.883.070	1.992.075
Lichen tinct	201.300	296.027	138.143	80.520	118.411	59.401	17.700	32.141	21.068	7.080	12.976	9.059
Cochenille	366.600	299.754	323.478	1.099.800	899.262	1.051.304	264.400	257.023	263.892	793.202	771.069	85.745
Kermès animal	1.000	954	1.300	1.750	1.670	2.600	2.100	881	1.233	3.675	1.542	2.466
Indigo	807.700	1.085.909	1.591.319	7.269.380	9.773.181	15.913.190	388.200	339.134	329.114	2.969.730	2.594.376	2.797.470
Cachou	5.717.500	2.977.598	6.204.074	2.687.225	1.399.471	2.707.925	237.200	118.661	261.369	111.484	55.770	117.950
Rocou	366.500	215.440	244.288	249.220	146.499	156.344	155.500	156.358	164.492	105.740	106.323	105.275
Orseille (8)	16.200	16.852	14.715	8.296	8.798	8.174	93.100	97.597	102.342	80.776	75.145	92.835
Extraits tinctoriaux Garancine.	500	3.069	10.014	635	5.914	13.619	24.900	35.652	36.162	30.480	45.456	49.180
Extraits tinctoriaux Autres	123.770	131.327	130.906	136.070	144.459	17.087	17.982.400	17.712.100	16.828.698	16.723.632	16.588.864	17.165.272
Tannins.												
Écorces à tan	8.268.700	7.464.863	6.639.634	785.527	709.162	663.963	49.047.900	45.740.339	43.723.491	5.150.029	4.802.757	4.809.564
Sumac, Écorces	7.986.700	8.407.243	9.255.656	1.677.207	1.765.521	2.128.881	167.200	243.422	250.596	23.408	34.079	37.589
Fustet, Moulu	4.027.400	3.922.880	3.639.069	886.028	857.149	864.279	163.800	119.326	375.381	14.742	10.202	35.661
Noix de galles	4.308.700	2.771.944	3.013.594	5.385.875	3.464.993	3.465.633	43.700	163.476	161.128	51.625	204.345	185.297
Libidibi	93.600	176.632	131.403	13.104	24.729	18.396	49.900	272.526	184.392	6.986	38.135	25.815
Ext. de châtaignier	2.196.754	2.476.508	2.471.150	373.448	421.006	420.096	26.580.500	22.974.271	23.064.886	4.518.685	3.905.626	3.921.051
Tannin	250.942	178.437	220.119	250.942	178.437	220.119	24.800	18.703	27.414	48.608	36.657	53.788
Acide gallique	3.570	2.749	2.722	13.209	10.171	10.071	25.500	14.317	14.364	89.250	50.110	50.270

(1) De touloucouna, d'illipe et de palmiste. — (2) Colophanes, poix, pains de résines, et autres produits résineux indigènes. — (3) Et autres produits dérivés des fécules. — (4) Et de potassium. — (5) Ou de potasse. — (6) D'ammoniaque ou de potasse. — (7) De la houille, en quintaux métriques. — (8) Humide, en pâte et sèche.

Digitized by Google

	IMPORTATIONS						EXPORTATIONS					
	QUANTITÉS EN QUINT. MÉT.			VALEURS EN 1000 FR.			QUANTITÉS EN QUINT. MÉT.			VALEURS EN 1000 FR.		
	1898	1897	1896	1898	1897	1896	1898	1897	1896	1898	1897	1896
Fils.												
Lin, chanvre et ramie	11.101	14.015	15.695	5.303	6.634	9.639	19.841	17.313	28.940	4.940	4.627	6.776
Jute	528	6.282	9.936	34	408	696	26.223	19.853	25.481	2.098	1.588	2.166
Coton	28.300	39.897	47.238	9.280	12.269	14.356	10.422	9.585	11.573	2.973	2.693	3.314
Laine	19.305	20.819	27.418	10.390	10.849	15.422	57.990	49.508	58.465	28.085	24.082	29.597
Poils de chèvre	8.355	10.103	7.600	6.692	8.093	5.985	»	»	»	»	»	»
Soie et bourre	2.237	2.324	2.870	3.776	3.446	3.717	3.116	4.376	4.856	4.575	5 588	6.336
Tissus.												
Lin, chanvre	28.654	20.002	24.797	10.328	9.845	9.217	18.891	17.507	16.447	7.919	7.416	7.181
Jute	9.933	10.408	11.974	1.019	1.069	1.303	77.376	52.074	56.025	5.470	4.024	4.596
Coton	37.476	44.405	46.593	35.022	36.297	37.872	281.483	256.170	286.054	121.530	119.330	131.445
Laine	43.079	46.819	52.170	37.465	39.996	45.072	270.092	311.239	319.549	228.456	265.496	294.148
Poils et crins	1.291	1.289	2.045	817	832	1.875	»	»	»	»	»	»
Soie et bourre	9.791	9.575	8.790	53.499	51.975	50.317	42.609	47.886	42.178	248.236	270.862	246.974
Lingerie cousue et vêtements confect.	1.672	1.707	2.010	3.675	3.706	4.777	37.687	34.997	36.630	100.251	94.360	98.829

Les points saillants à relever dans le tableau précédent sont l'augmentation des importations en gros produits chimiques et la diminution des exportations de ces mêmes produits. Ainsi se comportent les savons, la potasse et la soude caustiques, l'ac. sulfurique, — l'ac. chlorhydrique fait exception — et enfin les produits dérivés du goudron de houille, qui de 30 000 000 de kilog. en 1896 passent à 37 000 000 de kilog. en 1898. Dans ce chiffre sont compris les couleurs d'alizarine pour 200 000 kilog. et celles d'aniline pour 1 000 000 kilog. Mais, comme à l'exportation ces mêmes couleurs figurent pour 700 000 kilog., il en résulte que la consommation des couleurs d'aniline étrangères ne s'élèverait qu'à 300 000 kilog., sans compter naturellement la production française. Ce chiffre nous paraît faible, et il doit entrer des couleurs à l'état de leuco-bases sous la rubrique de produits chimiques non dénommés, lesquels doivent comprendre aussi les couleurs dans la composition desquelles il entre de l'alcool.

Pour les couleurs naturelles, les chiffres sont des plus probants ; leur emploi diminue constamment et rapidement. Ainsi, l'importation des bois de teinture en bûches a tombé de 130 000 000 de kilog. en 1896 à 70 000 000 de kilog. en 1898 ; celle des autres produits est stationnaire avec tendance à baisser, surtout pour le quercitron et le cachou.

Quant à l'indigo, la quantité importée a diminué de près de moitié en trois ans ; l'exportation s'est maintenue avec une légère augmentation.

PRIX DES PRINCIPAUX PRODUITS

EMPLOYÉS DANS LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION INDUSTRIELS

Cours de février 1899

Acides.

(*Sur wagons à Rouen, par 100 kilog. au moins.*)

	Les 100 k.
Acide acétique blanc à 8° B.	26 fr.
— — cristallisable	140 à 180 »
— chlorhydrique blanc pur	30 à 36 »
— — jaune	7 »
— citrique	305
— lactique industriel	200
— nitrique 40° B.	40 »
— — 36° B.	27 à 28 »
— — fumant	45 »
— oxalique	80 »
— sulfurique 53° (selon quantités)	3 à 6 »
— sulfurique 66° (*ibid.*)	5 à 9 »
— — 100 (*ibid.*)	6 à 18 »
— — Nordhausen	
— 30 (*ibid.*)	14 à 28 »
— — anhydre	100 »
— tartrique	175 «

Sels.

Alun	12 à 18 »
Aluminium (acétate)	15 à 20 »
Aluminium (sulfate)	13 à 16 »
— (sulfocyanure)	150 »
Ammoniaque 22°	27 à 29 »
— (sel en pain)	100 »
Antimoine (fluorure)	125 »
— tartrate (émétique)	185 »
Baryum (bioxyde)	100 »
— (sulfocyanure)	150 »
Calcium (hypochlorite) 14° CR.	6 à 7 »
— (pyrolignite)	16 »
Cuivre (sulfate)	60 à 63 »
Étain (sel)	115 à 190 »
Fer (pyrolignite)	10 »
— (sulfate)	5 à 6 »
Magnésium (acétate)	»
— (chlorure)	12 à 20 »
— (sulfate)	7 à 10 »
Plomb (acétate)	63 à 65 »
— (pyrolignite)	55 »
Potassium (bichromate)	75 à 85 »
— (chromate)	»
— (bioxalate)	»
— (carbonate)	40 à 45 »
— (chlorate)	110 à 130 »
— (ferrocyanure)	165 à 175 »

Digitized by Google

	Les 100 k.
Potassium (ferricyanure)..	167 à 180 »
— (permanganate).	140 à 155 »
Sodium (acétate).....	32 à 35 »
— (aluminate).....	40 »
— (arséniate).....	35 »
— (bichromate).....	56 »
— (bisulfite).....	16 »
— (carbonate cristallisé).	7 à 12 »
— (carbonate poudre).....	11 »
— (chlorate).....	125 à 150 »
— (chlorure).....	5 »
— (ferricyanure).....	130 »
— (nitrate).....	13 à 26 »
— (nitrite 95 °/₀).....	70 à 80 »
— (phosphate).....	45 »
— (sulfate).....	5 50
— (stannate).....	130 »
— (silicate).....	16 »
— (en poudre).....	45 »
— (chlorure 45°).....	18 »
— (oxyde)....	»
Kaolin.....	6 à 15 »
Talc.....	7 à 15 »

Produits organiques.

(Sur wagons Paris, par 100 kilog., les prix variant selon l'importance des quantités achetées.)

	Les 100 k.
Aniline.....	105 à 115 »
— (chlorhydrate)....	90 à 110 »
— (diméthylée).....	245 à 250 »
— (paranitrée). —	375 à 400 »
Benzine 50 °/₀.....	25 »
— 90 °/₀.....	22 »
— cristallisable.....	40 à 50 »
Diphénylamine.....	230 à 275 »
Naphtaline.....	15 à 17 »
Naphtol-β.....	115 à 125 »
— -α.....	150 à 160 »
Toluène 110° C.....	65 à 70 »
Toluidine (ortho).....	175 »
— (para).....	300 »
— nitrée (167° C.).....	450 »
Naphtylamine-α.....	98 à 100 »
— -β.....	275 à 300 »
Phénol cristallisé 36-40° C..	160 à 165 »
— neige 40-42° C.....	200 à 210 »
— trinitré.....	275 »
Salicylique.....	450 à 500 »
Résorcine.....	700 à 800 »
Xylidine.....	250 »
Tannins. Sumac en feuilles	18 à 20 »
Fustel.....	17 à 18 »
Châtaigner (extrait liq. 30°).	26 à 28 »
Tannin à l'eau.....	100 »
— à l'alcool.....	150 à 200 »
— à l'éther.....	400 »

Bois de teinture et extraits.

(Sur wagon ou bateau Havre.)

Campêche en bûches (suivant qualité et provenance).....	11 à 22 »
Campêche (extrait sec, suivant qualités).....	70 à 160 »
Bois jaune (suiv. proven.).	11 à 14 »
Quercitron —	13 à 14 »
Gaude —	..... 20 »
Cachou —	75 à 90 »
Rocou —	60 à 180 »
Indigo.....	

Couleurs artificielles.

(Par 500 à 1000 kilog., sur wagon Paris.)

	Le kilog.
Azocarmin poudre.....	8 »
Bleu méthylène.....	10 »
— soie.....	15 à 16 »
Cachou de Laval.....	1 »
Citronine.....	5 »
Éosine.....	7 50
Fucshine.....	7 »
— S.....	6 50
Induline bleue.....	5 »
Jaune métanile.....	4 75
— naphtol S.....	3 25
— solide.....	2 50
Nigrisine.....	5 50
Nigrosine.....	8 »
Noir Vidal.....	1 50
Orangé n° 2.....	2 »
— IV.....	4 »
Ponceau 2R, 3R.....	2 »
Rocelline.....	2 »
Rouge Saint-Denis.....	5 50
Safranine cristaux.....	10 »
— ordinaire.....	8 50
Thiocatéchine.....	1 50
Vert brillant.....	7 »
— malachite.....	7 »
— sulfo.....	4 50
Violet de Paris.....	6 »
— cristallisé.....	10 »
— acide.....	8 »

BIBLIOGRAPHIE

The Year book for colorists and dyers (*Revue des progrès de l'année dans le blanchiment, la teinture, l'impression et l'apprêt des textiles*), par **HARWOOD HUNTINGTON**. New-York, 1898.

Ce livre de 300 pages est divisé en dix parties : la 1re comprend 17 pages consacrées à la comparaison des mesures anglaises au système métrique, et à quelques autres documents mathématiques. Un glossaire de 40 pages forme la 2e partie. La 3e partie (7 pages) est consacrée aux nouveaux livres, et la 4e aux brevets.

Les nouveaux colorants sont énoncés dans la 5e partie (6 pages) sous le nom des agents américains des fabriques de couleurs. Les 20 pages de la 6e partie traitent des nouveaux procédés. La 7e partie (16 pages) comprend les nouvelles méthodes d'essai. Dans la 8e partie (28 pages) sont rassemblés une série de renseignements divers, ne pouvant être classés sous une rubrique spéciale.

L'analyse des couleurs occupe les 80 pages de la 9e partie. Les couleurs sont disposées par tableaux selon leur nuance, et, pour chacune, on indique l'action des acides, des alcalis, etc.

En fait, ce sont les réactions indiquées dans les Tabellarische de Schultz et Julius, mises sous forme de tableaux résumés. La 10e et dernière partie (60 pages) est consacrée à la liste alphabétique des couleurs avec le nom des agents des maisons et le renvoi aux tableaux de la partie précédente.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 27. Tome III. 1er Mars 1899.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° IV.

Bleu diaminogène BB (2 %) **et Bleu azodiamine R** (1 %) (*Man. Lyon*).

N° 21. — Teinture primaire.

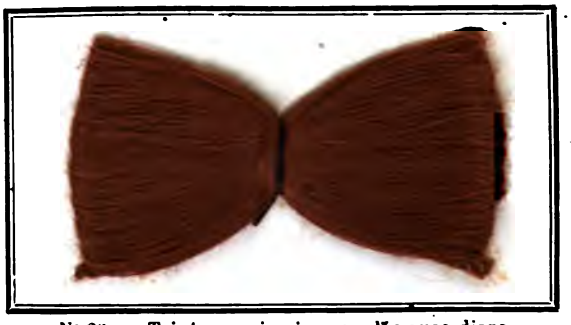
N° 22. — Teinture primaire diazotée et copulée avec β-Naphtol.

N° 23. — Éch. n° 21 soumis à l'épreuve du savon normal avec un témoin blanc.

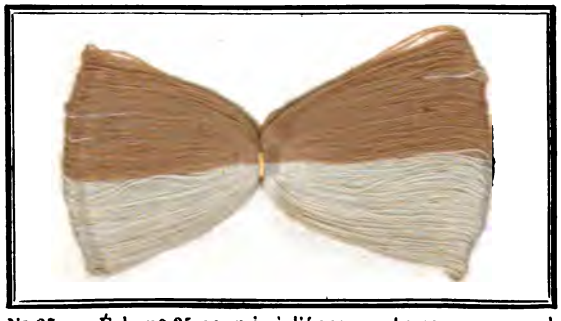
N° 24. — Éch. n° 22 soumis à l'épreuve du savon normal avec un témoin blanc.

Brun Bismarck T (1 %) (*L. Picard*).

N° 25. — Teinture primaire.



N° 26. — Teinture primaire copulée avec diazo de p. Nitraniline.



N° 27. — Éch. n° 25 soumis à l'épreuve du savon normal avec un témoin blanc.

N° 28. — Éch. n° 26 soumis à l'épreuve du savon normal avec un témoin blanc.

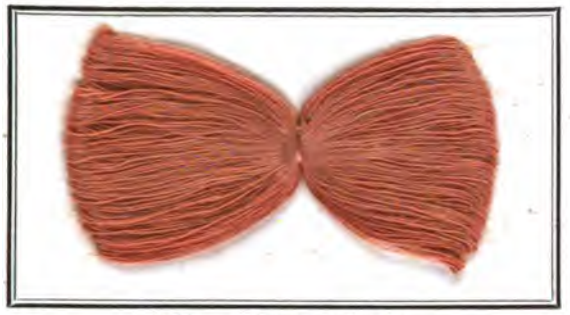
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 27. Tome III. 1er Mars 1899.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° V.

Orangé direct R (1 %) (*Ind. chim.*).



N° 29. — Teinture primaire.

N° 30. — Teinture primaire copulée avec diazo de Nitrobenzidine (*fixateur NB*).

N° 31. — Éch. n° 29 soumis à l'épreuve du savon normal avec un témoin blanc.

N° 32. — Éch. n° 30 soumis à l'épreuve du savon normal avec un témoin blanc.

Noir Carbide B° (1 %) (*Ind. chim.*).

N° 33. — Teinture primaire.

N° 34. — Teinture primaire copulée avec diazo de Nitrobenzidine (*fixateur NB*).

N° 35. — Éch. n° 33 soumis à l'épreuve du savon normal avec un témoin blanc.

N° 36. — Éch. n° 34 soumis à l'épreuve du savon normal avec un témoin blanc.

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année — N° 28. — Tome III — 1er avril 1899

SUR LES HYDROSULFITES D'AMMONIAQUE

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

En traitant, suivant la méthode de Schützenberger, le bisulfite de sodium par le zinc, on obtient de l'hydrosulfite acide de sodium, d'après l'équation :

$$3SO^3NaH + Zn = SO^2NaH + SO^3Na^2 + SO^3Zn + H^2O$$

Le tiers seulement du bisulfite est utilisé.

Ce sel absorbe beaucoup plus rapidement l'oxygène de l'air que le sel neutre correspondant. Il y avait donc intérêt à produire *directement* un hydrosulfite neutre.

Hydrosulfite neutre d'ammonium. — J'y suis arrivé en partant du sulfite neutre d'ammoniaque, et en utilisant une réaction générale des sels ammoniacaux, qui, en présence du zinc, se transforment en sels doubles de zinc et d'ammoniaque, avec dégagement d'hydrogène.

$$2.NH^4Cl + Zn = ZnCl^2.2NH^3 + H^2$$

On sature avec l'ammoniaque le bisulfite d'ammoniaque du commerce à 28° B. (100 bisulfite, 20 NH^3). Le liquide refroidi est versé dans un flacon rempli de tournure de zinc, en laissant le moins de vide possible entre le liquide et le bouchon. Il y a immédiatement échauffement, avec production d'un abondant précipité blanc, qui est un sulfite double de Zn et NH^3. Alternativement on agite le flacon, pour renouveler les surfaces, et on le refroidit dans un courant d'eau. Au bout de 10 minutes, la réaction est terminée. On laisse encore reposer un quart d'heure et filtre. Dans ces conditions de concentration, la liqueur filtrée est exempte de sel de zinc, comme il est facile de le constater avec un sulfure alcalin.

Dosée au moyen du permanganate de K, acidulé avec SO^4H^2, elle présente, à peu de chose près, le même pouvoir réducteur que le sulfite neutre d'où l'on est parti. On en conclut que de deux molécules de celui-ci une a été transformée en hydrosulfite et l'autre en sulfite double de Zn et NH3. Les équations correspondant aux deux phases de la réaction sont :

$$SO^3(NH^4)^2 + Zn = SO^2Zn.2NH^3 + H^2$$
$$SO^3(NH^4)^2 + H^2 = SO^2(NH^4)^2 + H^2O$$

On voit que la moitié, et non plus seulement le tiers du bisulfite mis en œuvre (comme dans le procédé au bisulfite de Na) est utilisée.

L'hydrosulfite d'ammoniaque ainsi obtenu réduit les sels d'Ag, Cu, Hg, précipite la leucobase du bleu méthylène, etc...

Seul, il ne réduit pas bien l'indigo : mais additionné d'une quantité convenable de soude, et à une douce température, il le réduit immédiatement.

Les avantages de ce procédé sont les suivants :

1° Formation directe d'un sel neutre plus stable que le sel acide.

2° Utilisation de la moitié du bisulfite et concentration plus grande du réactif.

3° Obtention d'un produit pur par simple filtration, et économie d'une opération. Dans le procédé au bisulfite de Na, il faut en effet éliminer par la chaux les sulfites de Na et Zn.

Par contre, eu égard au prix de l'ammoniaque, le prix de revient peut être évalué à 1,5, si l'on prend pour unité celui de l'hydrosulfite de Na.

Pour décider de la valeur de ce nouveau produit, il faudrait expérimenter avec lui le montage en grand d'une cuve d'indigo. Il est probable que le chiffre de 8 à 10 kilos d'hydrosulfite de Na, obtenu par le procédé ordinaire, nécessaires pour réduire un kilo d'indigo, pourrait être diminué. Les avantages que j'ai signalés plus haut détermineront peut-être aussi quelques teinturiers à faire des essais.

Hydrosulfite acide d'ammonium. — Quand on cherche à préparer l'hydrosulfite acide de NH^3 par le bisulfite de NH^3 et Zn, on constate la formation presque immédiate d'un précipité blanc, qui ne se produit pas dans la préparation de l'hydrosulfite acide de Na.

L'explication de ce phénomène résulte des faits exposés plus haut. Dans une première phase on a, avec le bisulfite de NH^3, comme avec celui de Na :

$$3SO^3H.NH^4 + Zn = SO^2H.NH^4 + SO^2(NH^4)^2 + SO^2Zn + H^2O$$

Le sulfite neutre de NH^3 formé entre lui-même en réaction :

$$2SO^3(NH^4)^2 + Zn = SO^2(NH^4)^2 + SO^2Zn.2NH^3 + H^2O$$

Le précipité blanc est le sulfite double de Zn et NH^3. En partant de 6 molécules de bisulfite de NH^3, on obtient finalement 2 molécules d'hydrosulfite acide de NH^3, 1 molécule d'hydrosulfite neutre, 2 molécules de sulfite de zinc et une molécule de sulfite double de Zn et NH^3. La moitié du bisulfite est aussi utilisée dans ce cas.

Digitized by Google

LES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION EN 1898

Par M. A. BUNTROCK.

A propos de la teinture du coton, mentionnons encore le nouveau procédé de teinture préconisé par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (1), et qui consiste à teindre le coton à la température ordinaire en bain fortement alcalin.

On foularde le tissu de coton — de préférence sur le jigger — dans un bain non chauffé, renfermant 100 gr. d'un colorant substantif et 330 c. c. de soude caustique à 40° B. pour 10 lit. ; le tissu reste enroulé pendant une heure, puis on lave et on sèche. On peut combiner cette teinture à froid avec le traitement simultané au cuivre, en ajoutant au bain de teinture une solution alcaline d'oxyde de cuivre. Il est évident que le maximum d'intensité des teintures obtenues dépend de la solubilité du colorant dans l'eau alcalinisée.

Dans certains cas, le procédé cité — économie de combustible — sera employé avec succès ; pourtant la solidité au lavage des teintures obtenues est en général inférieure à celle que présentent les mêmes colorants fixés à chaud. Il n'est pas étonnant du reste que, dans la série des innombrables colorants substantifs, il y en ait quelques-uns qui se prêtent à la teinture à froid ; on savait depuis longtemps que, par exemple, les géranines, les éricas, etc., tirent mieux à 60° qu'à l'ébullition.

Pour terminer la teinture du coton, il y aurait encore à citer le procédé Hoelken et Cie, de Barmen (2), concernant la teinture des écheveaux en noir Vidal ; on sait qu'il est fort difficile d'obtenir des teintures parfaitement unies avec les colorants de cette famille (noir immédiat, noir d'anthraquinone, etc.) ; les taches proviennent d'une oxydation inégale du colorant sur la fibre avant le passage en bichromate, etc. Hoelken et Cie arrivent à supprimer cet inconvénient en retirant le coton par petites portions, d'un kg environ, du bain de teinture en ébullition et en essorant, en exprimant immédiatement et successivement ces quantités relativement petites, ce qui permet de supprimer autant que possible l'action funeste du liquide en excès. L'action de l'oxydant après l'essorage est complétée par un étendage chaud de douze heures, suivi d'un savonnage et d'un avivage en acide acétique.

IMPRESSION.

Impression sur coton.

Dans notre étude des progrès de l'année 1897, nous avons décrit le procédé Lauth au tungstate de baryte et le procédé à la viscose pour l'obtention d'articles imitant les damassés ; une combinaison rien moins qu'ingénieuse de ces deux procédés forme l'objet d'un brevet américain (1) de la Windsor Cie à North-Adams et de M. Carter, pour arriver aux mêmes effets. Ces messieurs impriment un mélange de tungstate de soude et de viscose sur le tissu, élèvent la température jusqu'à la décomposition de la viscose et passent ensuite dans une solution de chlorure de baryum ; ou bien ils impriment directement le tungstate de baryte insoluble avec de l'albumine et ils vaporisent jusqu'à la coagulation de celle-ci.

Il est évident que ces procédés donnent des résultats satisfaisants, mais il semble inutile de breveter des procédés pareils.

Dans le but d'obtenir un lainage partiel des tissus de coton imprimés, M. Dosne imprime la couleur épaissie avec des épaississants différents, choisis de manière que les uns permettent la formation d'un duvet superficiel lors du passage dans la machine à lainer, tandis que les autres empêchent le garnissage ultérieur ; le noir d'aniline par exemple est épaissi avec de l'adragante et le jaune au chrome avec de la gomme. On imprime, on sèche et l'on procède ensuite au lainage. Les parties du tissu qui sont imprimées avec de l'adragante sont garnies facilement, les parties gommées au contraire restent lisses.

Le procédé Dosne permet d'obtenir de très jolis effets ; c'est là le caractère distinctif, du reste, des nombreuses innovations que l'industrie textile doit à ce coloriste distingué.

MM. Wallach et Cie et C. Schoen (2) ont proposé de substituer la colle employée simultanément avec l'aldéhyde formique, à l'albumine comme agent fixateur des colorants insolubles dans l'impression sur coton. On imprime le colorant additionné de colle ou de caséine et l'on soumet ensuite le tissu à l'action de l'aldéhyde vaporisé ou en solution. Il se forme un composé insoluble de colle ou de caséine et d'aldéhyde formique qui fixe le colorant sur la fibre et cette laque, s'il est permis de dire ainsi dans le cas présent, résiste bien au lavage. Ou bien la couleur d'impression renferme de la colle en même temps que la combinaison de l'aldéhyde formique avec l'ammoniaque ou le bisulfite de soude ; ce mélange ne se décompose pas à la température ordinaire et ne donne lieu à la formation du composé insoluble cité que si l'on élève la température par un vaporisage subséquent.

Bien que les impressions obtenues d'après ce

(1) B. F. 278282.
(2) D. F. 276612.

(1) A. P. 606776 et 606777.
(2) E. P. 13916^{97}.

Digitized by Google

procédé ne soient pas, dans certains cas, aussi solides au lavage et au savonnage que l'albumine, le composé insoluble de colle et d'aldéhyde formique pourra remplacer souvent l'albumine, vu le prix actuel de l'aldéhyde typique de la série grasse.

Les bleus nitroso de Meister, Lucius et Brüning ont été traités à fond dans la *Revue* (1) et il ne nous reste qu'à ajouter que l'impression aux bleus nitroso a donné de très bons résultats jusqu'ici.

Les enlevages sur colorants directs se font en milieu alcalin ou acide; les enlevages acides sont composés d'acétate d'étain ou de chlorure stanneux et d'acétate de soude, les enlevages alcalins renferment l'oxyde stanneux, le chlorhydrate d'ammoniaque et le tartrate d'ammoniaque. Les enlevages acides présentent l'inconvénient de détériorer quelquefois le tissu; en milieu alcalin, au contraire, on n'obtient pas toujours des impressions unies, parce que la couleur d'impression se détache moins facilement du rouleau d'impression. M. Elbe aurait obtenu de très bons résultats avec un enlevage composé de sel d'étain et de sulfocyanure d'ammonium. La couleur d'impression renferme:

Eau de gomme 1/1	6 000 gr.
Sel d'étain	2 250
Sulfocyanure d'ammonium	1 750
	10 000 gr.

Après l'impression, on passe au Mather-Platt à 95° pendant quatre minutes, puis en craie, on lave et sèche. La fibre n'est pas attaquée et la couleur ne reste pas dans la gravure du rouleau.

On arrive au même résultat en employant directement le sulfocyanure stanneux; dans ce cas, il faut avoir soin de s'assurer si l'on a réellement le composé stanneux parce qu'il arrive souvent que les fabricants de produits chimiques vendent sous le nom de sulfocyanure d'étain le sel stannique correspondant, qui n'a aucune action réductrice.

Le procédé en question donne, pour certains colorants, des blancs plus purs, mais on fera bien de faire suivre d'un passage en acide chlorhydrique dilué, si toutefois le colorant employé est assez solide aux acides minéraux. Ce passage a pour but d'enlever les dernières traces d'étain qui ont résisté aux lavages précédents et qui jauniraient les enlevages après un certain séjour à l'air.

La maison Cassella et Cie préconise dans ses récentes circulaires un nouvel enlevage blanc pour colorants substantifs, qui se distingue des enlevages en usage en ce qu'il renferme du ferrocyanure d'étain. Voici la recette de la couleur d'impression:

Eau	720 gr.
Amidon blanc	90
Dextrine	270

(1) *Rev. gén. des mat. col.*, t. II, p. 460.

faire bouillir ce mélange et ajouter:

Prussiate jaune	300 gr.

Après refroidissement, ajouter un mucilage composé de:

Eau de gomme 1/1	750 gr.
Sel d'étain	600
Acide tartrique	72

Après l'impression, vaporiser une à deux minutes ou bien passer au Mather-Platt, la durée de ce traitement dépendant de l'intensité de la nuance donnée. Laver, savonner, sécher.

Il paraît que les pièces rongées d'après ce procédé sont moins assujetties au phénomène cité plus haut, c'est-à-dire que le blanc reste pur.

Pour les enlevages colorés sur mordant de tannin, M. Romann (1) foulardé en tannin, passe en émétique, sèche et surimprime avec de l'aluminate de soude. Vaporiser ensuite, dégommer au chlorhydrate d'ammoniaque, laver et teindre avec les colorants basiques; l'enlevage à l'aluminate se teint avec les colorants d'alizarine.

La Badische Anilin und Sodafabrik a proposé deux procédés intéressants, concernant l'impression de l'indigo.

Le premier procédé, qui fut trouvé par Elbers, sert à obtenir des nuances gris bleuâtre à l'aide de l'indigo et d'une huile végétale (2).

Au lieu de réduire complètement l'indigo pour en former un composé incolore soluble dans les alcalis et de le fixer sur la fibre à l'état d'indigo blanc qui repasse de nouveau au bleu insoluble par l'oxydation à l'air, on imprime, d'après ce procédé, l'indigo comme tel, sans réduction préalable. On imprime un mélange épaissi d'indigo finement divisé et d'une huile d'origine végétale ou animale, puis on vaporise sous forte pression. Il est absolument nécessaire d'ajouter une grande quantité d'huile (huile d'olives); sans cela le gris obtenu n'est ni assez foncé ni assez uniforme. Il n'est pas impossible que l'indigo soit partiellement dissous durant le vaporisage à haute pression. Le fixage du gris d'indigo peut être combiné à celui d'autres colorants appropriés, et ce gris peut être rongé au chromate comme l'indigo lui-même.

On obtient ainsi des effets très jolis et, de plus, les nuances obtenues l'emportent de beaucoup sur les gris en usage quant à la solidité à la lumière, bien que la solidité au lavage laisse à désirer.

Le deuxième procédé concernant l'indigo (3) a pour but de fixer ce colorant directement sur la fibre à l'aide de la soude caustique.

Il était impossible jusqu'à présent d'obtenir des nuances convenables par impression directe du bleu d'indigo non réduit.

On y arrive en ajoutant, à la couleur d'im-

(1) *Bulletin de Mulhouse*, 1898.
(2) B. F. 274053. Voir R. G. M. C. **2**, p. 270.
(3) B. F. 278376.

Digitized by Google

pression, une quantité relativement très grande de soude caustique ; après séchage on vaporise la marchandise imprimée pendant un temps assez long.

Les résultats que l'on obtient d'après ce procédé ne sont guère remarquables.

Impression sur laine.

Lorsqu'on traite la laine avec de la soude caustique et qu'on enlève l'alcali par un lavage énergique, on remarque que la fibre, ainsi préparée, présente une affinité bien plus prononcée pour les colorants. L'application pratique de cette modification de la laine fut trouvée à peu près à la même époque par Kertesz et Buntrock.

On imprime sur le tissu un mélange de soude caustique, de glycérine et d'un épaississant approprié, on lave et on teint ensuite à 80° dans le bain de teinture préparé soit avec un colorant direct, soit avec un colorant à l'acide.

L'action des alcalis caustiques a été étudiée par Buntrock (1) qui remarqua que les alcalis concentrés attaquent moins la laine que les alcalis dilués. La résistance à la rupture d'un échantillon de laine étant de 610 gr., cette résistance n'est plus que de 510 gr. après un traitement de 10 minutes à la soude caustique marquant 4° B. et de 95 gr. avec l'alcali à 20° B. ; au contraire, avec la soude caustique à 42° B., cette résistance devient 815 gr. ; à 50° B., elle est de 620 gr. Mais il est à remarquer que cette augmentation de la résistance à la rupture n'a lieu que si le traitement ne dure pas plus de 10 minutes ; en dépassant cette durée, la résistance diminue graduellement. Au bout d'une heure, la résistance maximum de 815 gr. retombe à 540 gr. En ajoutant de la glycérine à la soude caustique, on peut prolonger la durée de l'action de l'alcali sans risquer un affaiblissement de la fibre, même l'action des alcalis dilués est ralentie.

Ainsi, tandis que l'alcali à 20° B. décompose pour ainsi dire complètement la fibre en 10 minutes, la résistance à la rupture de l'échantillon primitif plongé dans un mélange de :

100 p. de soude caustique 20° B.
25 p. de glycérine..... } est de 550 gr.

dans

100 p. de soude à 20° B.....
50 p. de glycérine..... } est de 730 gr.

et enfin dans

100 p. de soude à 20° B.....
75 p. de glycérine..... } est de 700 gr.

Il n'est pas inutile de faire remarquer que la laine subit une perte de poids assez considérable par le traitement à la soude caustique ; le procédé peut être appliqué du reste dans l'impression aussi bien que lorsqu'il s'agit d'un tissage ultérieur en couleurs fantaisie.

(1) *Färber Zeitung* du Dr Lehne, 1898, p. 69.

Pour les articles cités en dernier lieu, la maison Cassella et Cie préconise le chlorage de la laine (1). Le procédé consiste à tisser de la laine ordinaire avec de la laine chlorée. L'affinité de la laine chlorée pour les colorants étant supérieure à celle de la laine non chlorée, on obtient des différences très sensibles de nuance par la teinture ultérieure des pièces à laine mixte. On peut employer des colorants à l'acide, mais il est préférable de se servir des colorants directs ; ces derniers surtout donnent des effets très prononcés parce qu'ils ne teignent que faiblement la laine non chlorée.

En foulant les tissus à laine mixte, on obtient des effets de crépon parce que la laine chlorée a perdu la propriété de se feutrer au foulon.

C'est un article très intéressant, dont le principe est connu de longue date, quoique personne n'eût songé jusqu'à présent à prendre un brevet sur le tissage de la laine chlorée avec la laine non chlorée.

Citons finalement deux procédés ayant pour but le crépage des tissus de laine.

La Neunkircher Drückfabrik Actiengesellschaft se sert, au lieu du chlorure de zinc ou du sel d'étain employé à cet effet jusqu'ici, des sulfocyanures ou des bisulfites. Après l'impression, on vaporise et on lave. Les dessins imprimés se rétrécissent, les sulfocyanures surtout donnent de très beaux résultats.

Le procédé A. Binz consiste à foulonner les tissus mixtes laine et coton ; comme la laine seule se rétrécit, on arrive finalement à un crépage plus ou moins prononcé : il n'est pas applicable à tous les articles et il ne présente pas d'avantage marqué sur le crépage se basant sur le mercerisage des tissus mixtes.

La production des articles dits « traînés (2) » dans l'impression du coton a été appliquée à l'impression sur laine par L. Hirsch (3).

La machine en question est munie d'un ou de plusieurs rouleaux qui traînent sur les parties en relief du tissu une couleur différente de celle du fond ou servant d'enlevage pour celle-ci. Le fond conservant sa couleur primitive, il en résulte un contraste qui imite fort bien les effets de tissage. En surimprimant l'article ainsi obtenu, on peut arriver aux effets les plus variés.

Impression sur soie.

Pour obtenir des dessins à contours colorés, la nuance étant différente de celle du fond, E. Keller fils procède comme il suit. Après l'impression d'une réserve convenable, on teint avec un colorant réductible à l'hydrosulfite, on chauffe pour agrandir la tache réserve, puis on enlève complètement ou en partie le fond avec l'hydrosulfite et finalement on dissout la réserve

(1) B. F. 279381.
(2) *Rev. gén. des mat. col.*, II, p. 384.
(3) D. R. Gebrauchsmuster 94144.

Digitized by Google

dans le benzène, etc., après avoir teint le fond avec un autre colorant, s'il y a lieu.

Imprimer, par exemple, sur le tissu de soie blanc une réserve grasse ou résineuse et teindre avec des colorants azoïques, ces produits étant presque tous réductibles à l'hydrosulfite; laver, sécher à la température ordinaire. On chauffe alors dans un appareil ou sur un rouleau; la réserve est communiquée au fond en réservant les contours du dessin pour l'hydrosulfite. Ensuite, on traite à l'hydrosulfite, on lave, on sèche et on enlève la réserve avec un dissolvant convenable.

Article très intéressant, quoiqu'un peu compliqué.

BIBLIOGRAPHIE.

Nous avons mentionné l'année dernière le traité de C. Bülow concernant la *Technologie des colorants azoïques*; le second volume en a paru en 1898. La première partie traite de la fabrication des colorants azoïques en général et ne présente rien de remarquable, bien que le titre de l'ouvrage permette de supposer qu'il s'agit de l'étude approfondie de cette question par un praticien. Nous ferons remarquer, à titre de curiosité scientifique, que dans le chapitre traitant de la réduction des colorants M. Bülow ne mentionne pas la réduction, presque toujours employée simultanément avec la réduction alcaline, à l'aide du sel d'étain dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. Ensuite l'auteur passe en revue les diverses familles de colorants azoïques, en se servant toujours de sa classification compliquée qui rappelle assez le système de Linné; du reste, M. Bülow utilise largement la bibliographie des brevets allemands sur ce sujet. En somme, ce traité pourra rendre des services à titre d'aide-mémoire.

Le professeur Heumann (de Zurich) est mort sans avoir pu achever son œuvre magistrale sur *Les couleurs d'aniline et leur fabrication*; le premier volume, paru avant la mort de l'auteur, ne renfermait que les colorants dérivant du triphénylméthane et M. Friedlaender, l'auteur bien connu des *Progrès dans la fabrication des colorants dérivant du goudron de houille*, vient de publier la suite de ce traité. Il y décrit les colorants nitrés, nitroso et les produits intermédiaires de l'industrie des colorants azoïques, c'est-à-dire les dérivés de la naphtaline, des naphtylamines, des naphtols, les dérivés amino-oxy, dioxy et diamino de la naphtaline et les sulfoconjugués correspondants.

La classification des brevets allemands est, à peu de chose près, la même que dans le traité de M. Friedlaender cité plus haut. Le chimiste praticien y trouvera une fusion sagement ordonnée des trois volumes des *Progrès dans la fabrication des colorants dérivant du goudron de houille* du même auteur.

Enfin, nous ne ferons que citer les ouvrages parus dans la bibliothèque de la *Revue générale des matières colorantes :*

— *Les mordants en teinture et en impression*, par M. Ch. Gros-Renaud.

— *Rongeage du rouge turc par la méthode alcaline*, par M. Wladimir Triapkine.

CORRESPONDANCE DE MANCHESTER

Par M. A. SANSONE.

L'année dernière, quoiqu'elle ne peut pas être considérée comme une année des plus prospères dans les branches industrielles de Manchester et de l'Angleterre en général, a été cependant assez bonne et assez profitable. Dans quelques branches même il y a eu bénéfice là où pendant des années les établissements travaillaient avec perte. Ceci est arrivé particulièrement pour les grandes filatures de coton d'Oldham montées en sociétés par actions, qui pendant longtemps n'ont donné aucun dividende à leurs actionnaires.

L'année dernière, plusieurs établissements ont donné des dividendes assez respectables allant de 7 à 10 %.

Influence du canal navigable (*Ship canal*). — Les grandes industries du coton de Manchester et des environs étaient, et sont encore jusqu'à un certain point, dans une large dépendance du port de Liverpool pour les importations des matières premières et les exportations de ses manufactures qui trouvent un grand débouché à l'étranger et dans les colonies. Il y a quelques années, lorsqu'on a commencé à s'apercevoir de la concurrence énorme faite à l'industrie textile anglaise dans les différents pays, soit par des droits protecteurs, soit par une concurrence directe, on est arrivé à cette conclusion qu'il fallait diminuer les frais de transport, d'où l'idée de construire un canal navigable mettant le centre industriel de Manchester en communication directe avec la mer par la voie d'eau qui ferait ainsi de la métropole anglaise du coton un nouveau port de mer.

Le projet fut accepté avec enthousiasme et fut exécuté par l'initiative locale, avec ses ressources privées et l'aide de banquiers comme la maison Rothschild mais sans aucune aide, du gouvernement central.

Il fallut surmonter de grandes difficultés créées par l'opposition de Liverpool et des grandes compagnies de chemin de fer qui se sentaient menacées dans leurs intérêts.

Le canal ouvert en 1894 a déjà commencé à faire sentir son influence sur les grandes industries locales, sur les prix des matières premières et aussi sur les denrées alimentaires, de sorte que les productions textiles et la vie n'ont jamais été si bon marché qu'elles le sont à présent.

L'entreprise, que l'on estimait revenir à 250 millions de francs, a coûté, comme cela arrive presque tou-

Digitized by Google

jours en pareil cas, beaucoup plus, et jusqu'ici elle n'a donné aucun profit aux actionnaires et il ne paraît pas possible de distribuer de dividendes avant quelque temps. Cependant, le canal a eu son influence marquée sur les frais de transport des marchandises et des matières premières et a donné un nouvel élan aux affaires.

En somme, les industriels et principalement les classes ouvrières n'ont qu'à se louer des résultats obtenus par l'effet de ce canal, leurs salaires n'ayant pas sensiblement diminué, tandis que les prix des vivres et articles d'habillement ont baissé considérablement. De sorte que l'année 1899 a commencé sous de très bons auspices et une prospérité générale dans la région manchestérienne.

L'augmentation dans les importations des matières premières pour les industries textiles qui a eu lieu dans le mois de janvier est une constatation de l'amélioration dans ces branches industrielles, et c'est principalement le coton qui a subi une augmentation importante dans les importations.

Dans les **branches de la teinture et de l'impression**, le travail n'a pas manqué, mais les prix se sont maintenus trop bas pour être très rémunérateurs; cependant, ici aussi, il y a eu amélioration et on a actuellement de meilleures espérances pour cette année qui a du reste assez bien commencé. Beaucoup de matières premières sont bon marché et jamais l'huile d'aniline n'a été vendue à un prix aussi bas; en effet, il y a quelques semaines on la vendait à 4 1/2^{d} la livre anglaise, tandis qu'on demandait 4^{d} pour le chlorhydrate d'aniline, ce qui fait en somme ronde à peu près 1 franc le kilogramme, et malgré une hausse légère, on demande 4 3/4^{d} pour l'huile d'aniline et 4 1/2 pour le chlorhydrate; ces prix sont toujours aussi bas qu'on peut le désirer; si ceci est un avantage pour l'imprimeur et le teinturier, ce n'est naturellement pas un avantage pour le fabricant d'huile d'aniline qui trouve bien peu de bénéfice dans la vente de ce produit.

Depuis quelques années déjà, une tendance très prononcée s'est manifestée dans les industries cotonnières et tinctoriales: c'est de réunir les différents établissements de la même branche en grandes sociétés ou combinaisons. Il ne s'agit pas des soi-disant « conventions » comme il y en a eu déjà plusieurs entre les grandes fabriques allemandes de matières colorantes qui s'arrangent entre elles pour la vente de certains produits à un certain prix, comme cela est arrivé pour les couleurs congo, benzopurpurine, etc., ou autrefois le bleu méthylène, l'alizarine, etc., etc., ces combinaisons ou arrangements spéciaux entre deux ou trois ou même plusieurs maisons, qui chacune garde son individualité et sont même concurrentes dans les autres affaires et ne portent que sur le prix de vente d'un produit donné.

En Angleterre, au contraire, il s'est agit, en réalité, de la fusion, en une seule société, d'un grand nombre d'établissements pour former une seule maison. Il y a déjà eu plusieurs de ces fusions ou, comme on les appelle, « combinations » ou « combines », tant ici que dans les États-Unis d'Amérique.

Une des combinaisons les plus importantes qui vient de se former dans le Yorkshire entre un certain nombre d'établissements de teinture et apprêt de Bradford et des alentours mérite la plus grande attention à cause de son importance. En effet, elle s'est constituée avec un capital de 75 millions de francs. Cette nouvelle société achète tous les établissements; le prix d'estimation de ceux déjà achetés s'élève à près de 50 000 000 de francs et le personnel des deux sexes comprend plus de 7500 personnes.

On calcule que le montant total de la valeur des étoffes teintes et apprêtées dans ce groupe d'établissements arrive de 300 à 375 millions de francs par an et que les profits sur ce travail s'élèvent déjà à 5 650 000 francs. La nouvelle société comprend 90 °/₀ des établissements du district de Bradford. Il est convenu que chaque établissement gardera sa propre autonomie dans l'administration et le travail technique; la direction générale des affaires est confiée à un conseil choisi entre les anciens propriétaires et directeurs; cette direction générale s'occupera aussi des achats et des ventes, laissant ainsi aux directeurs techniques plus de temps dans leurs occupations dans leur propre établissement.

Il y aura de cette manière économie de temps et d'argent et on fait disparaître naturellement la concurrence qui existait jusqu'ici entre les établissements.

Pour le moment, cette société de Bradford est la plus grande et la plus importante affaire de teinturerie et d'apprêt du monde.

L'*industrie de l'impression des tissus de coton*, qui a son centre principal à Manchester, mais qui est aussi représentée à Glasgow par un certain nombre de grands établissements, n'est plus dans la position qu'elle occupait encore il y a vingt ou trente ans. Cette industrie était alors bien plus grandement développée ici que dans les autres pays et elle occupait une place vraiment prépondérante dans le monde industriel. Sa position n'est plus aussi importante maintenant ; je ne veux pas dire que l'industrie en elle-même ait diminué dans la production, au contraire; mais tandis que les autres pays, à l'exception de quelques-uns, ne faisaient que commencer à développer chez eux l'industrie cotonnière en général et celle de l'impression des tissus, l'Angleterre travaillait en plein et dictait la loi aux consommateurs et aux imprimeurs étrangers.

Depuis cette époque, l'impression s'est tellement développée dans plusieurs pays que l'Angleterre a perdu un certain nombre de marchés importants qu'elle servait presque exclusivement et qui maintenant produisent, sinon la totalité, certainement une grande partie de leur consommation.

L'exportation des tissus imprimés anglais est encore très importante, comme on peut voir par les chiffres suivants qui contiennent aussi les exportations des tissus teints ou blanchis dans le mois de décembre des trois dernières années et qui sont extraites des statistiques publiées par le *Board of Trade* (Ministère du Commerce).

Calculé en yards (0^{m},914)	1896	1897	1898
—	—	—	—
Tissus blanchis....	110.661.700	109.934.000	120.293.000
Tissus imprimés...	89.907.600	80.604.400	95.141.600
Tissus teints ou colorés.....	58.916.000	53.176.500	70.597.600

d'où on peut conclure que les affaires en général ont pris dans l'année dernière une bien meilleure tournure, puisqu'il y a augmentation dans l'exportation des tissus exportés.

La production des tissus imprimés étrangers commence aussi à faire une certaine concurrence à la production anglaise qui se voit encore plus menacée dans l'avenir.

Il est intéressant de comparer l'importance de

Digitized by Google

l'industrie de l'impression en Angleterre avec celle des autres pays, et cette comparaison est possible avec les chiffres publiés par M. Camille Schoen et extraits des journaux anglais et que la *Revue* a reproduits dans le numéro du 1er juin 1898, p. 243.

Ces chiffres ne me semblent pas absolument exacts, principalement à l'égard de la production anglaise, qui est donnée présentement pour presque 15 984 000 pièces, tandis qu'en 1840 elle était estimée au chiffre de 16 millions de pièces de 25 yards (1), à moins que la pièce sur laquelle reposent les calculs de M. Schoen ne soit celle de 50 mètres ou dans tous les cas plus grande. En admettant que M. Schoen ait fait ses calculs sur une pièce uniforme pour tous les pays, ce qui est très probable, ses données sont certainement très intéressantes et en additionnant on arrive à cette conclusion que pour les 79 établissements d'impression anglais, il y en a 235 à l'étranger, c'est-à-dire presque trois fois plus, et que sur 888 machines anglaises, il y en a 1798 en Europe et en Amérique, soit plus du double.

Même sur le point de la production, les chiffres offrent aussi un grand intérêt; en effet, pour la production annuelle indiquée plus haut et qui, pour l'Angleterre, serait en chiffres ronds presque 16 millions de pièces, l'étranger produirait presque 30 millions de pièces par an.

Ces chiffres seuls ne diraient rien si l'on n'ajoutait que l'industrie anglaise se ressent déjà de la concurrence étrangère sur les marchés du monde entier, et c'est en vue d'y répondre, et aussi à cause de la concurrence outrée que se font entre eux-mêmes les établissements anglais, qu'il était question, depuis plusieurs années, de former une grande société qui réunirait en une seule maison tous les établissements d'impression anglais.

Ce projet, qui jusqu'ici avait échoué, semble enfin en bonne voie d'exécution sous la direction des mêmes financiers qui ont déjà établi avec succès la grande affaire de Bradford.

Quoique le nouveau projet ne soit pas encore réalisé, il est cependant en très bonne voie, puisque on affirme que déjà des établissements représentant 800 machines ont signé ou donné leur adhésion au projet et qu'on a déjà commencé l'estimation de la valeur de plusieurs fabriques. On dit aussi que l'ensemble de ces valeurs atteindra 125 millions de fr. et affirme même que le capital de la Société serait de 225 à 250 millions de francs. Si ce projet réussit, ce sera certainement un grand avantage pour l'industrie anglaise et il sera suivi par la fusion d'autres branches industrielles.

La grande société des fabricants de caoutchouc et d'articles de gommes. — Voici encore un nouveau projet qui réunirait ensemble toutes les fabriques de cette branche industrielle sous le nom de *The Indiarubber Association Limited*, et il serait mis en exécution par les mêmes financiers qui ont organisé l'importante société des grandes filatures de filés fins sous le nom de la *Fine Spinner's et Doubler's Association*.

On estime aussi qu'un capital énorme serait requis pour la société des caoutchoucs; on parle même de 250 millions de francs.

On ignore généralement que Manchester est un siège très important de cette industrie; je crois même que c'est le centre le plus important des articles de gomme pour la confection des vêtements imperméables à l'eau (waterproofs).

Le climat anglais en général et principalement l'abondance des pluies à Manchester est cause du développement considérable de cette industrie qui a atteint un haut degré de perfection dans la fabrication des manteaux imperméables. La pratique a montré les meilleures matières colorantes à employer pour résister non seulement aux procédés d'imperméabilisation, mais aux agents atmosphériques et principalement ceux qui existent à Manchester où l'air est très imprégné de vapeurs sulfureuses.

Il y a quelques années, je me souviens d'avoir été consulté pour des tissus de laine qui avaient été rendus imperméables et à l'usage avaient changé de couleur. Il fut reconnu que les mordants de cuivre employés alors avec les extraits de bois de teinture avaient continué leur action oxydante et apporté un changement dans la couleur primitive des manteaux.

L'atmosphère de Manchester a causé bien des ennuis aux teinturiers; il n'y a pas très longtemps, une nouvelle matière colorante introduite par une maison du continent et appliquée sur coton, qui avait très bien résisté à l'action des vapeurs acides des laboratoires et à l'atmosphère moins que pure de la fabrique, ne fut pas capable de résister à l'action de l'atmosphère de Manchester; cela changea de nuance après peu de jours.

Le même fait arriva du reste pour les tissus ou filés teints avec le rouge Congo, et même le noir d'aniline d'oxydation, s'il n'est pas parfaitement inverdissable, ne résiste pas à l'atmosphère de Manchester qui est chargée de vapeur sulfureuse venant de la combustion du gaz ou de l'emploi de la houille qui contiennent toujours une certaine quantité de soufre combiné.

Visite à une importante teinturerie de filés de coton à Manchester. — *Noir d'aniline.* — *Mercerisage*, etc. — L'importance acquise par les procédés de mercerisage a déjà été l'objet de plusieurs articles dans la *Revue*; aussi je ne parlerai pas de détails d'intérêt général sur des procédés bien connus ou déjà décrits, mais simplement je mentionnerai une production d'articles mercerisés que j'ai eu l'occasion de voir ici et que je crois intéressante au point de vue industriel, car les manipulations et appareils employés m'ont paru être très pratiques.

Il est reconnu que si les industriels anglais mettent quelquefois du temps pour accepter une nouvelle idée ou un nouveau procédé, ils ont cependant ceci de bon qu'ils l'appliquent ou le modifient de manière à le rendre pratique et facile pour un travail industriel sur une grande échelle. Désirant connaître le développement des procédés de mercerisage, je me suis adressé à mes vieux amis, MM. Kerr et Hoegger, qui ont une grande teinturerie de filés de coton et qui se sont toujours montrés très libéraux avec moi en me faisant souvent visiter leur établissement. Cette maison fait partie du syndicat formé tout récemment en Angleterre (*The British Lustreing Syndicate*) pour développer les nouveaux procédés.

La visite que j'ai faite à l'établissement de ces messieurs m'a beaucoup intéressé, et sans être indiscret je puis faire part ici, non seulement du procédé de mercerisage que j'ai vu en travail, mais aussi de donner une idée des procédés suivis dans d'autres départements. On sait que la teinture du *noir d'aniline en flotte* a donné lieu à la construction de plu-

(1) Voy. *L'impression des tissus de coton*, par Antonio Sansone. Paris, Georges Carré, 1889.

Digitized by Google

sieurs machines plus ou moins perfectionnées qui font plus ou moins de travail.

Sur le continent d'Europe, il existe plusieurs de ces machines qui travaillent régulièrement pendant des années et j'en ai encore vu une dans la section des machines à l'Exposition de Turin l'année dernière. Elle était construite de manière à produire 20 paquets, soit 90 k. de filés à la fois.

La machine que j'ai examinée chez MM. Kerr et Hoegger ne produit que 7 ou 8 paquets de filés à la fois; mais, d'après ces messieurs, elle exige moins d'attention et moins de main-d'œuvre tout en faisant de très bon travail. La partie importante de cette machine, qui travaille d'après un principe que je n'ai jamais vu appliquer sur le continent, est que les écheveaux, qui sont traités sur trois rangées à la fois, ne restent pas tout le temps dans le bain de teinture, mais sont alternativement relevés du bain pour les exposer partiellement à l'air qui produit ainsi l'oxydation.

Un autre procédé très intéressant est celui de la teinture du *noir d'aniline d'oxydation*, qui, quoique semblable aux procédés employés à Chemnitz (Saxe), est cependant différent à cause des machines qu'on emploie. Il ne m'est pas permis de donner ici des détails concernant la construction de ces machines, mais il suffit de dire que, par leur construction spéciale, on peut charger et décharger la machine avec le filé d'une manière bien plus rapide que sur les machines ordinaires. Plusieurs de ces machines se trouvent dans une salle qui est si bien ventilée que les ouvriers y travaillent sans inconvénient.

On laisse le filé sur cette machine le temps nécessaire pour sécher à moitié, puis on le suspend dans une autre salle où se termine l'oxydation. Dans cette salle aussi, la ventilation est si bonne qu'on peut y travailler sans grands inconvénients. Le reste du traitement des filés après l'oxydation est semblable à celui suivi partout ailleurs.

Le noir obtenu par ce procédé est beau et le filé est peu attaqué; en effet, on me dit qu'il ne perd que 7 à 8 °/₀ ou tout au plus 10 °/₀ de sa force originaire, ce qui est un résultat très intéressant, car il ne faut pas oublier que le blanchiment fait perdre aux filés de 10 à 12 °/₀, et même en admettant que par l'oxydation il perde la même force, on peut toujours l'employer dans l'industrie.

Le *mercerisage* ou *lustrage* se fait sur des machines de construction anglaise qui travaillent d'une manière régulière et très pratique.

La machine employée consiste en deux séries parallèles et horizontales de bras en fer très solidement construits. Le filé est suspendu sur un bras de la rangée supérieure et est étiré par un bras de la rangée inférieure en même temps que le filé est traité par la soude caustique concentrée.

Par un mouvement mécanique, chaque bras tourne autour de son axe de manière que le filé, pendant l'opération, non seulement est étiré, mais, en tournant avec les bras, est imprégné en même temps avec la solution caustique. Cette dernière se trouve dans une espèce de boîte ou plutôt de petite barque plate dans laquelle plongent les bras ou rouleaux de la rangée inférieure, de manière qu'en tournant dans la solution caustique le bras soit complètement couvert par la solution et le filé bien imprégné. L'opération entière ne dure que quelques minutes, pendant lesquelles les écheveaux sont suffisamment imprégnés de soude caustique et étirés à leur longueur primitive.

Au moyen d'un tuyau au fond de la barque, la solution caustique retombe, par son propre poids, dans un réservoir en dessous qui sert de dépôt central de cette solution et d'où elle est ensuite pompée dans la barque pour une opération suivante. Le filé, après l'écoulement de la soude caustique, est bien lavé sur la machine même, pour être débarrassé de la majeure partie de la soude caustique; puis, enlevé à la main, on le lave à nouveau dans une barque, on l'acidifie et lave de nouveau avant teinture.

Celle-ci s'opère de la manière ordinaire avec les précautions nécessaires pour l'unisson des teintes. La production de chaque machine est très bonne et très satisfaisante tant pour la qualité que pour la quantité. Comme le mercerisage ne réussit bien que sur les filés de coton égyptien ou de « sea island » à longue fibre qui donnent ce magnifique brillant soyeux qu'on admire sur les articles mercerisés modernes, on laisse de côté les autres variétés de coton dont le lustre ou brillant n'est pas aussi beau.

Les filés mercerisés gagnent de 10 à 25 °/₀ sur leur force originaire; ils trouvent déjà un emploi étendu dans les industries de Manchester, tant pour tissus de coton ou mixtes mi-laine par exemple. Ils sont aussi très utilisés pour la broderie et d'autres articles de fantaisie.

Manchester, 10 mars 1899.

LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

Par M. O. PIEQUET.

Teinture de la soie.

La teinture de la soie emploie, sauf de rares exceptions, les mêmes matières colorantes que la teinture de la laine; les procédés d'application diffèrent toutefois notablement et si on peut, dans une certaine mesure, confier à des ouvriers peu exercés la teinture de la laine, il n'en est pas ainsi de la teinture de la soie, qui nécessite des tours de main spéciaux.

« La subtilité qu'il faut avoir pour la manœuvre de la soie, dit Homassel, exige plusieurs années d'apprentissage; il n'en est pas de même de la teinture; elle s'apprend aisément quand on possède celle des laines. Je n'ai jamais connu de bon teinturier en soie qui n'ait été teinturier en laine: la réunion de ces talents constitue un bon ouvrier. »

Bien que la connaissance de la teinture de la laine ne puisse qu'être fort utile au teinturier en soie, nous devons cependant dire que, plus heureux qu'Homassel, nous avons connu et connaissons encore d'excellents teinturiers en soie qui n'ont jamais teint de laine.

Digitized by Google

Les préceptes donnés par Homassel sur le travail général de la soie (édition de 1805) rappellent quelque peu les détails dont nous avons eu plusieurs fois occasion de parler en citant Hellot. Il appelle, à juste raison, l'attention toute particulière du teinturier sur l'importance du lavage et la manière de l'opérer.

« Quand on lave la soie, il faut qu'elle soit bien étendue dans l'eau, par un tour de poignet qui se donne chaque fois qu'on la retourne et qu'on la change de main. Il faut la battre sur une pierre de taille, à deux ou trois reprises, et la tordre de la main avant que de la replonger dans la rivière. Il faut absolument que tous les ouvriers en soie connaissent les différents tours de poignet qui conviennent à la manœuvre de la soie, autrement ils brouilleraient tout et ne feraient rien qui vaille. Pour attraper cette manœuvre, il convient que tous les élèves en teinture pour la soie s'exercent, aux heures de repos, avec une botte de soie de Grenade, sur un baquet d'eau ordinaire : cet exercice est du plus grand intêret pour l'ouvrier en teinture de soie, parce qu'un ouvrier qui sait bien manier la soie trouvera plutôt de l'emploi, et gagnera beaucoup plus que celui qui sait la teindre et ne sait point la manier. Le point le plus essentiel de cette manœuvre est de savoir bien laver, bien tordre et bien lisser.

« Une soie qui n'est pas bien lavée est sujette à bien des inconvénients. Si on la passe en cuve, le savon qui reste dans la soie se lâche dans la cuve et la culbute, de manière qu'il est très difficile de la faire revenir ; car le savon est l'ennemi le plus cruel de la cuve d'Inde chaude.

« Une soie qui est alunée pour être mise en couleur, et qui n'est pas bien lavée, prend inégalement la teinture, suivant les endroits qui sont plus ou moins forts d'alun, ce qui lui imprime des taches qui la dégradent.

« Une botte de soie qui n'est pas bien torse et bien égalisée avant qu'on la mette sécher, sèche inégalement ; et les endroits où il y a le plus d'humidité étant plus lents à sécher, il résulte nécessairement des taches de cette couleur. Si c'est un bleu de cuve d'Inde, la couleur disparaît dans les endroits où il a resté de l'humidité, et c'est un objet à redébrouiller et à recommencer. Enfin, le lissage est la partie de l'art la plus difficile. Lorsque l'on prend une botte de soie de la main gauche pour la retourner sur son bâton à lisser, elle se macère en l'empoignant ; et si, d'un coup de poignet, elle n'est pas bien étendue sur son bâton à lisser, elle se tache dans les endroits qui sont restés macérés, et ne se teint point également ; d'où il résulte évidemment que la manœuvre de la teinture de la soie en bottes est de la plus grande difficulté dans l'exécution.

« Après que la soie a été bien lavée et bien battue à la rivière, il arrive quelquefois qu'il y a des bottes tachées de leur matière écrue, ce qui s'appelle, en terme de teinturier, du *biscuit*, parce que les endroits qui sont ainsi tachés n'ont point été cuits, ce qui provient de ce que les bottes étaient trop gênées dans les poches, ou de ce qu'elles n'ont point été bien manœuvrées dans la cuite, ou que la chaudière n'a point été entretenue dans la force du bouillon, ou enfin par défaut du savon.

« Il faut retirer les bottes ainsi tachées et les faire recuire, soit en leur faisant faire quelques bouillons dans leur même bain, ou dans un bain de savon préparé exprès, ou enfin dans un bain où l'on a fait cuire des blancs. »

BLEUS ET VIOLETS SUR SOIE.

Les bleus sur soie peuvent s'obtenir tous à l'aide des mêmes procédés servant à la teinture de la laine.

Au commencement du XIXe siècle, on distinguait trois espèces de bleu : le *bleu faux* ou bleu au campêche, le *bleu ordinaire* ou *beau bleu*, à base d'indigo, et le *bleu Raymond* ou bleu de Prusse, qui, en se perfectionnant, prit le nom de *bleu de France* ou *bleu Napoléon*. Les nuances tendres s'obtenaient au moyen de sulfate d'indigo épuisé, que l'on appelait *indigo distillé*.

Bleu faux. — On produisait le bleu faux ou bleu au campêche sur soie soit avec le vert-de-gris (acétate de cuivre), soit avec le vitriol de Chypre (sulfate de cuivre) auxquels on ajoutait un peu d'alun lorsque l'on désirait un ton violacé.

Ces bleus se faisaient à l'eau froide ; on lissait la soie pendant un quart d'heure dans une dissolution de sulfate de cuivre à raison de 4 gros ou 15gr,28 par livre (la livre de soie en teinture, de 12 onces seulement, équivalait à 367 grammes) ; on levait sans tordre, et dans le même bain on ajoutait la décoction de campêche. Cette décoction devait être ajoutée par petites quantités à la fois, et il fallait au moins six heures pour obtenir un bleu foncé.

Bleu ordinaire ou beau bleu. — La teinture en *beau bleu* ou bleu indigo ne se faisait pas sur soie comme sur laine ; voici, d'après Homassel, la façon dont l'on opérait au commencement de notre siècle :

« Un teinturier en soie doit monter trois cuves de différents degrés, de dix à quinze seaux au plus. Celle de dix aura une livre d'indigo, celle de douze seaux trois livres, et celle de quinze seaux six livres. Il faut que la première de ces cuves soit entretenue très faible, et au besoin on la fortifie avec du bain de la cuve forte. On monte ces cuves en deux brevets, à raison d'une demi-livre de cendres gravelées par livre d'indigo ; mais comme la cendre gravelée n'est pas toujours belle et bien verte, je conseille, pour plus de sûreté, d'en mettre trois quarts au premier brevet.

« Quand la cuve est en bon état, c'est-à-dire que le bain est bien vert avec une belle fleur, on passe les soies dessus ; mais avant il faut qu'elles soient bien lavées et bien battues à la rivière, car le moindre savon qui se lâcherait des soies

Digitized by Google

dans la cuve la culbuterait sur-le-champ.

« Pour passer les soies en cuve, on a une petite cheville de bois, qui d'ordinaire baigne dans la cuve. On se sert de cette cheville pour teindre en bleu les mateaux de soie l'un après l'autre. Il faut, lorsqu'on passe en cuve, lisser les mateaux dans la cuve sans leur faire prendre l'air : c'est un tour de poignet qu'il faut qu'un ouvrier sache donner, et qui doit être différent des autres. A chaque trois ou quatre tours, on lève les mateaux pour leur faire prendre l'air l'espace de cinq à six secondes, et on les replonge en les lissant. On continue cette manœuvre jusqu'à ce que les soies soient parvenues au degré de bleu que l'on désire. Comme c'est sur le premier mateau que doit être réglée toute la partie de soie, il faut que l'ouvrier qui passe en cuve compte le nombre d'évents à sa première botte, ainsi que le nombre de lisses qu'il donne à chaque évent, sans quoi il s'exposerait à faire sa partie de soie en différents bleus.

« Quand une botte de soie est teinte en bleu, il faut, au sortir de la cuve, la bien tordre à la main et, sans lui donner le temps de déverdir, la laver sur-le-champ, et ne la faire déverdir qu'en la lavant. Pour cet effet, on a toujours auprès de soi deux baquets remplis d'eau claire; on commence à laver sur l'un et l'on finit de laver sur l'autre. Il faut bien tordre à sec et bien égaliser les soies, qu'on étend à l'air s'il fait un petit vent sec ; autrement, il faut les étendre dans une chambre chauffée par un poêle, dans laquelle il y a un métier exprès suspendu, que l'on fait mouvoir avec une corde; cette mécanique porte le nom de *branloire*, machine sur laquelle on établit les perches chargées de leur soie bleue.

« Il faut que toute soie teinte en bleu soit séchée en dix minutes, et qu'on l'agite sans cesse en la séchant, autrement le bleu disparaît inégalement, et les bottes de soie finissent par être vergetées. C'est aussi pour cette même raison que l'on est obligé, en les retirant de la cuve, de les plonger et de les déverdir dans l'eau pour les empêcher de se vergeter.

« Pour le beau bleu *violent* ou *violet*, il faut donner à la soie cuite de l'orseille. Lorsqu'on donne de l'orseille pour faire des bleus violents, il faut de temps en temps tâter la cuve pour connaître le degré d'orseille qui convient à la hauteur du bleu violent que l'on a dessein de faire. Avant de passer les soies en cuve, il faut bien les laver, les bien battre à la rivière. Lorsque l'on passe les bleus violents en cuve, il faut observer scrupuleusement toutes les manœuvres déjà décrites pour les soies passées en cuve : la moindre omission expose à de grands désagréments.

« Pour passer les soies en cuve, on a besoin du ministère de quatre ouvriers : l'un passe en cuve et lave, l'autre tord et égalise, le troisième étend, et le quatrième fait mouvoir la branloire.

« Il se fait aussi des bleus violents au bois de Brésil; on donne le brésil sur l'alun. En donnant le brésil, on observe en petit sur la cuve la hauteur du rouge qu'il faut pour faire les violets qu'on désire. On fait les violets fins de la même manière, en passant en cuve des soies qui auparavant ont été teintes en cramoisi fin à la cochenille.

« On fait aussi, pour le commerce, des bleus foncés dits *bon teint* en donnant un pied de bleu de cuve que l'on remonte au campêche, d'après le procédé décrit plus haut.

« Il se fait encore sur soie beaucoup de petits bleus tendres; mais la plupart des teinturiers n'ont point l'art d'entretenir une cuve faible dans toute sa fraîcheur, et font ces blocs avec de la dissolution d'indigo à l'huile de vitriol (acide sulfurique) sur de l'eau froide. Mais comme l'acide donne beaucoup de maniement à la soie, la fraude se reconnaît au toucher. Pour éviter ce maniement et assurer un peu la couleur, on met dans le bain une poignée d'alun en poudre; mais cette teinte est toujours d'un mauvais procédé : l'eau chaude seule la fait disparaître. »

Homassel ne parle pas des bleus au prussiate, bien que ce genre de teinture ait été employé dès la fin du siècle dernier.

Auguste Vinçard (*l'Art du teinturier coloriste sur laine, soie, fil et coton*. Paris, 1820) un des rares auteurs de cette époque dont l'ouvrage soit accompagné d'échantillons, nous donne la description du *bleu Raymond*, du nom du chimiste qui l'avait découvert, ou tout au moins rendu pratique. « Ce bleu, dit Vinçard, a le triple avantage d'être plus beau, plus vif, plus économique et mille fois plus solide à l'air et au soleil, que le bleu d'indigo sur la soie. »

Nous trouvons que Vinçard exagère quelque peu la supériorité du bleu Raymond sur le bleu d'indigo : nous avons en effet entre les mains des échantillons de tissus de soie teints en bleu d'indigo clair, datant de la fin du règne de Louis XV, et ayant conservé leur fraîcheur beaucoup mieux que des bleus au prussiate plus récents. Le bleu Raymond n'avait pas tardé d'ailleurs à être remplacé par le *bleu Napoléon* ou *bleu de France*.

Voici les procédés employés pour ces deux teintures :

Bleu Raymond. — Le procédé indiqué par Vinçard, qui nous paraît se rapprocher le plus du procédé primitif, diffère de celui que décrit Dumas dans son *Précis de l'art de la teinture*. D'après Vinçard, on fait dissoudre dans un bocal une once par livre de soie de battitures de fer avec de l'acide muriatique, jusqu'à refus. On décante la dissolution, on la fait bouillir avec un cinquième de son poids d'acide nitrique; on l'étend de vingt parties d'eau, et on y plonge la soie bien décreusée. Au bout d'un quart d'heure, plus ou moins suivant la nuance, on lave, et on passe une demi-heure au savon presque bouillant. On lave à nouveau, et on teint à

Digitized by Google

froid dans une dissolution très faible de prussiate de potasse (une once par livre) acidulée par l'acide muriatique. Au bout de dix minutes, on retire la soie et on l'évente, puis on la laisse dégorger dans l'eau froide bien pure sans l'agiter, et enfin on l'essore et on la sèche. Les teinturiers obtenaient difficilement des bleus unis par ce procédé, surtout dans les teintes claires.

Dumas donne comme base de la *dissolution Raymond* le sulfate ferrique obtenu en dissolvant 8 k. de sulfate de fer dans 2 k. d'acide nitrique à 35°. La liqueur est étendue d'eau jusqu'à ce qu'elle marque 40° B.

Le bain de mordançage est composé de :

150 à 200 lit. d'eau,
2 lit. dissolution ferrique,
125 gr. sel d'étain.

Le pied de fer se donne comme ci-dessus; pour la teinture au prussiate, on emploie pour cinq pièces de tissu 125 gr. dans 240 lit. d'eau. On donne trois tours, on lève, on ajoute 625 gr. d'acide sulfurique, on donne quatre tours, on lisse, on abat, et sans laver on rentre dans le premier bain.

On donne cinq tours complets, on rince au foulard, on fait de nouveau passer au deuxième bain; après cinq tours, la teinture est terminée. Toutes les immersions doivent se faire à tiède.

Bleu Napoléon ou bleu de France. — Disons d'abord que, contrairement à ce que l'on croit assez généralement, la soie employée dans la confection des drapeaux et étendards des régiments français n'est pas teinte en « bleu de France », mais en indigo.

Pour teindre la soie en bleu Napoléon, on emploie, pour 50 k. de soie et pour un bleu moyen,

800 lit. eau
1 k. acide sulfurique,
10 k. dissolution ferrique à 40° B.,
3 k. sel d'étain.

On passe à froid pendant une heure environ, puis on lave à grande eau.

On teint ensuite avec

800 lit. eau,
5 k. prussiate jaune,
4 k. acide chlorhydrique.

On lave, on donne encore un, deux, et même trois passages alternatifs dans chacun des deux bains, puis on étend la soie à l'air pendant au moins une nuit, et on termine par deux lavages à fond. Il faut en effet éliminer entièrement le bleu qui n'est fixé qu'à la surface de la fibre, et dont la présence rendrait la soie rude et poudreuse. On se trouve bien, après le second lavage, d'aviver dans un bain aiguisé d'acide sulfurique.

Les bleus pour ameublement, qui doivent présenter une grande résistance à l'air et à la lumière, se font encore aujourd'hui comme nous venons de l'indiquer. Pour les nuances claires, il est bon de donner plusieurs passages comme pour les nuances moyennes ou foncées, mais en diminuant naturellement la concentration des bains. La teinture de la soie a profité la première des ressources variées et abondantes apportées par les matières colorantes artificielles; la soie est le support idéal de ces couleurs vives et brillantes, et le teinturier n'a que l'embarras du choix.

Nous ne nous écarterons pas de la règle que nous avons suivie dans cette étude, et nous nous abstiendrons de l'examen détaillé des matières colorantes actuellement employées dans la teinture de la soie. Nous ferons remarquer seulement que pour les bleus, de même que pour les autres couleurs, on a conservé les anciens procédés de teinture chaque fois qu'ils présentent un avantage réel sur les procédés nouveaux ayant pour base les couleurs d'aniline. Pour l'ameublement, par exemple, il faut être prudent dans les innovations, et, tout en recherchant la plus grande vivacité possible, il faut avant tout songer à la solidité à l'air et à la lumière, comme nous venons de le dire.

Le violet sur soie se faisait autrefois en petit teint au moyen de l'orseille et du bois de Brésil, avec un peu de bleu que l'on donnait dans la cuve à indigo.

Vinçard, dans son *Art du teinturier coloriste*, recommande de ne pas laver les soies, car le lavage ferait perdre une grande partie du bleu. Cette recommandation donne une idée de la solidité de cette teinture.

Le violet bon teint était d'abord piété en cuve d'Inde fraîche, puis aluné et teint en cochenille; on avivait dans un bain tiède de potasse et de sel ammoniac à parties égales, ce qui équivalait en somme à un passage en ammoniaque pure ou carbonatée.

On employait aussi le campêche, le fernambouc, virés par une dissolution d'étain dans l'eau régale. On associait à ces couleurs, pour obtenir les tons bleuâtres, l'*indigo distillé* ou sulfate d'indigo. La teinture se faisait à froid. Ces procédés sont aujourd'hui presque complètement abandonnés. Les premières couleurs d'aniline, telles que la mauvéine, la rosolane ou violet au chromate, sans parler de la magnifique série des violets de Paris et tous ceux qui s'y sont ajoutés depuis, laissent bien loin derrière elles les couleurs de jadis.

ROUGES SUR SOIE.

Parmi les ouvrages de teinture du XVIIIe siècle, il n'en est guère qui contienne d'aussi nombreux procédés de teinture de la soie en rouge que le *Teinturier parfait* dont nous avons déjà eu plusieurs fois occasion de parler.

Aucun de ces procédés ne vaut le temps que l'on passerait à le lire; nous avons donné à nos lecteurs un aperçu des recettes contenues dans

Digitized by Google

ce traité bizarre, et nous n'y reviendrons pas.

L'écarlate à la cochenille, dont l'application sur laine donnait des résultats si parfaits que depuis plus de deux siècles on n'a que peu ou point modifié les procédés de teinture, est loin de rendre aussi bien sur soie. On se servait pour les roses fins et les ponceaux ou coquelicots du carthame ou safran bâtard, jauni au curcuma ou au rocou. Pour les roses très délicats, on appliquait d'abord le colorant sur coton, on lavait bien, puis on décolorait au moyen d'une lessive faible de carbonate de potasse que l'on saturait avec un acide végétal. C'est dans ce dernier bain que l'on teignait la soie blanchie.

Les roses ordinaires se faisaient — et se font encore maintenant plus fréquemment qu'on ne pourrait le supposer — avec le bois de Brésil sur mordant d'alun.

La teinture au carthame avait un avantage tout particulier: lorsque la teinte désirée était manquée, on la faisait tomber dans une lessive légère de potasse, et on conservait avec soin le bain ainsi obtenu qui, par addition d'acide, pouvait servir à nouveau et presque sans perte, ce qui, vu le prix élevé de la matière colorante, était fort appréciable. Il n'y avait ainsi que la main-d'œuvre de perdue.

Certains rouges officiels, comme le rouge de la Légion d'honneur, devaient obligatoirement se faire au safran. Nous ne croyons pas que les prescriptions datant de la fondation de l'Ordre aient changé, à en juger tout au moins par le peu de solidité de cette couleur si recherchée...

Pour arriver à la nuance ponceau, on donne un pied de rocou, et une série nombreuse de bains de safran.

Les teinturiers, pour échantillonner d'abord le pied, faisaient tomber le rose du type dans une lessive de cendres gravelées; le rocou n'est pas altéré et on peut donner exactement le fond nécessaire à la nuance. On lissait ensuite dans un fort bain de carthame (débarrassé de son jaune par des foulages répétés dans l'eau), on virait au jus de citron, on tordait et on séchait. On répétait l'opération jusqu'à ce que la soie eût atteint la hauteur de ton convenable, et on terminait par un bain d'eau chaude additionnée de jus de citron.

Les nacarats et cerises foncés se faisaient de même, mais sans pied de rocou. Les roses plus légers se faisaient sur des bains de second et de troisième coulage, en prenant soin d'y passer d'abord les nuances les plus corsées.

On ajoutait au bain un peu de savon pour les couleurs très tendres; la nuance devenait ainsi plus unie.

Toutes ces teintures au carthame se faisaient à froid.

Souvent, par économie, on ajoutait de l'orseille au bain pour les nuances foncées.

Le cramoisi faux se faisait au bois de Brésil sur soie alunée, c'est-à-dire plongée pendant une nuit dans un bain froid d'alun à 4° B.

Le cramoisi fin s'obtenait au moyen de la cochenille sur soie alunée. On employait par livre de soie (nous avons déjà fait remarquer que la livre de soie en teinture n'était que de douze onces) deux onces de cochenille et une once de noix de galle blanche pulvérisées, faisant faire au bain un bouillon de quatre minutes avant d'y mettre la soie.

Il fallait faire bouillir deux heures pour arriver au maximum de la nuance; ensuite, on lavait et séchait.

Pour jaunir le cramoisi, on ajoutait au bain de teinture un peu de composition d'écarlate (nitromuriate d'étain).

En passant en cuve les cramoisis fins, on obtenait les violets fins.

Les puces fins se faisaient comme les cramoisis fins, en ajoutant du rocou au bain et, doublant la dose de noix de galle, on virait au puce par un passage à froid au sulfate de fer.

La plupart des bruns se faisaient d'après les mêmes principes.

L'écarlate se faisait en deux temps :

« Pour teindre l'écarlate en soie, dit Homassel, il faut prendre autant de livres de laine que l'on veut teindre de livres de soie; on teint cette laine filée en écarlate de la manière suivante :

« Pour le bouillon d'écarlate, il faut par livre de laine une once (30 gr.) de cochenille, deux gros ($7^{gr},6$) de garance, trois gros ($11^{gr},4$) de *terra merita* (curcuma), deux onces de crème de tartre et trois onces de composition d'étain.

« On fait bouillir la laine deux heures et demie, ensuite on la lave et on la bat bien à la rivière : on lui donne son *rougi* tout de suite.

« Il faut, pour le *rougi*, une once de cochenille, trois onces de composition, un gros de *terra merita* et deux gros de garance.

« On peut faire bouillir au delà de dix minutes sans craindre de les ternir, pour leur faire prendre le plus de cochenille qu'il sera possible; ensuite on les lève, on les lave, on les bat bien à la rivière et on les fait sécher.

« Il faut charger une chaudière qui ne soit pas plus grande qu'il ne faut pour les faire débouillir : on y met quatre onces d'alun de Rome par livre de laine, et on fait bouillir la chaudière jusqu'à ce qu'il ne reste presque plus rien sur les laines. On les lève, on laisse refroidir un peu le bain, et on passe sur ce même bain les soies cuites en blanc, qui prennent toute la couleur que l'écarlate a lâchée dans le bain.

« Si elles n'étaient pas assez jaunes, on pourrait les aviver avec du bain de safranum et du jus de citron. Le jus de citron a la propriété d'aviver la cochenille : on peut aussi lui donner de la *terra merita* dissoute à l'esprit-de-vin avec du jus de citron. Si le bain manque de rouge, c'est que l'on aura cuit plus de soie que la matière colorante n'en peut teindre. »

La teinture de la soie en rouge a largement profité des couleurs artificielles; l'alizarine, sur soie alunée, donne un rouge plein, beau et

Digitized by Google

solide; on alune dans un bain d'alun à 6 °/₀, additionnée d'un dixième de cristaux de soude; on laisse une nuit dans le bain, et on fixe en silicate de soude faible. On lave à fond et on teint sur un bain de savon de décreusage coupé à l'acide acétique en quantité insuffisante pour donner une réaction acide. On entre à froid et monte peu à peu à l'ébullition : la teinture doit durer environ deux heures.

On lave à l'eau pure, et on savonne au bouillon.

On avive et on donne le craquant dans l'eau aiguisée d'acide acétique. On sèche sur l'acide.

La soie exige, pour des nuances semblables, deux fois plus de matière colorante que le coton. Pour atteindre la hauteur de ton d'un rouge à 10 °/₀ d'alizarine (à 20 °/₀), il faut le double de couleur, soit 20 °/₀ d'alizarine.

Si l'on a pris la teinture dans de l'eau dépourvue de calcaire, il est nécessaire de l'additionner d'un sel de chaux, acétate ou carbonate. Le chlorure de calcium donne aussi de bons résultats.

Les ponceaux, éosines, rhodamines, etc., etc., permettent d'obtenir aujourd'hui tous les tons possibles de roses et de rouges; on peut maintenant produire sur soie des nuances dont on ne pouvait guère approcher autrefois; les roses notamment rivalisent avec les fleurs les plus éclatantes.

JAUNES SUR SOIE.

Les teinturiers n'ont jamais été embarrassés pour teindre en jaune, cette couleur étant des plus répandues dans la nature, aussi bien dans nos climats que dans les régions éloignées; cependant, depuis l'invention des couleurs artificielles, on a presque complètement renoncé aux produits naturels qu'il était si facile de se procurer.

La soie se teignait en jaune au moyen de la gaude, de la graine de Perse ou d'Avignon, du curcuma, du rocou, des bois jaunes, etc. On employait aussi la couleur jaune extraite du carthame, mais la couleur, quoique très belle, n'avait aucune solidité.

Les jaunes se faisaient sur soie alunée, avec ou sans sel d'étain ou composition pour écarlate.

Les jaunes paille grand teint se faisaient sur soie mordancée par macération dans la dissolution d'étain; après lavage, on passait au bouillon en fleurs de gaude.

Pour virer à l'orangé, on rougissait la soie teinte en gaude ou en rocou avec du bois de Brésil en de vieux bains de carthame ou de cochenille.

Les *Annales de chimie et de physique* (**12**, 398) signalent un procédé assez bizarre pour teindre en jaune la laine, la soie, le coton, le lin, etc.

« On dissout l'orpiment (sulfure d'arsenic) dans l'ammoniaque liquide concentrée; on étend d'une certaine quantité d'eau la solution qui est sans couleur, et on y plonge la substance à teindre; lorsqu'elle est bien imbibée du bain, on la retire et on l'expose à l'air. L'ammoniaque se dégage, et il se développe une couleur jaune dont on peut varier la nuance, depuis le jaune doré le plus clair jusqu'au jaune-souci. Cette couleur assez vive, et qui se soutient bien à l'air, ne résiste pas au savon; elle ne convient donc qu'aux étoffes qui ne se lavent point, telles que les tapis, les tapisseries, etc. »

Il va sans dire que nous sommes loin de recommander l'essai d'un pareil procédé, que nous ne citons qu'à titre de document. Il est évident en effet qu'une chambre ornée d'un tapis avec «jaune dominant» obtenu par ce moyen devrait être singulièrement malsaine à habiter...

La première couleur artificielle connue, l'acide picrique, appelé d'abord *amer de Welter*, trouva sur soie des applications nombreuses, tant par les jaunes purs que par les verts et autres couleurs composées. Il a maintenant d'innombrables concurrents, depuis les jaunes verdâtres jusqu'aux orangés presque rouges. Les jaunes artificiels sont souvent d'une grande solidité à l'air; nous avons déjà eu l'occasion de dire que la solidité de l'orangé II égale celle de la cochenille. (*A suivre.*)

DU CHIMISTE ET DU LABORATOIRE DE CHIMIE

CONSIDÉRÉS COMME CAUSE DU DÉVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE ALLEMANDE ET PLUS SPÉCIALEMENT DE L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES (1)

A l'heure actuelle, augmentant toujours de plus en plus, l'industrie allemande est arrivée non seulement à égaler la nôtre, mais mieux encore à la dépasser. Les chiffres que donne la statistique en sont une preuve éloquente. Sans les rapporter ici, ce qui serait long et superflu, nous remarquerons seulement que dans l'industrie des colorants dérivés du goudron de houille, l'Allemagne fournit les 4/5 de la production du monde entier.

Cet énorme développement tient à un fait bien ordinaire et qui a à peine besoin d'être énoncé, c'est le bon marché du produit à qualités égales ou la qualité supérieure à prix égaux.

Les causes qui donnent à l'Allemagne cette supériorité sont très nombreuses et de nature bien différente; mais il en est deux plus importantes que les autres; ce sont : 1° le bas prix de la main-d'œuvre, qui, en Allemagne, est bien au-dessous de ce qu'il est en France (2); 2° le développement des laboratoires industriels et l'emploi des chimistes.

(1) *Bulletin de l'enseignement technique*, 21 janv. 1899, p. 27.

(2) En ce qui concerne l'industrie des matières colorantes, ce facteur est moins important qu'on le croit

Digitized by Google

C'est la seconde cause, qui nous intéresse davantage, qui fera l'objet de ce rapport. Nous verrons, en comparant avec ce qui se fait en France, comment on forme le chimiste (car il ne suffit pas de faire un chimiste, il faut faire un chimiste pour l'industrie) et quel est son rôle dans l'usine.

L'enseignement des sciences se fait, en Allemagne, dans vingt et une Universités et cinq Hautes Écoles techniques (Technische Hochschule). La partie chimique y est l'objet d'une attention toute spéciale, et le développement qu'elle a pris ne fait qu'augmenter chaque jour.

Le personnel concourant dans ces Écoles ou Universités à l'enseignement théorique et pratique est des plus nombreux, et, tandis que c'est un monument même qui abrite l'enseignement des diverses autres sciences, il est consacré à la chimie un bâtiment spécial, presque aussi considérable que celui qui réunit architectes, ingénieurs, naturalistes et mathématiciens. Ces bâtiments, appelés « Laboratorium » (laboratoire), et sur la construction desquels nous reviendrons plus loin, sont de véritables Palais de la Science, dans l'installation desquels on a apporté tout le perfectionnement des progrès modernes.

Les études y sont théoriques et pratiques.

La théorie s'enseigne dans les cours faits par les « professeurs ordinaires », « professeurs extraordinaires » ou « privat-docent », titres divers, comme en France nous avons le professeur, le maître de conférences et le chargé de cours.

Quelques chiffres donneront une idée de l'importance de cette partie du corps enseignant.

Il y a 8 professeurs de chimie à Darmstadt : il y en a 12 à Heidelberg et 20 à Charlottenbourg.

Les heures des cours sont très nombreuses. Si nous prenons quelques exemples, nous voyons que, dans le semestre d'été qui vient de s'écouler, il y avait dans une semaine, à Giessen, 13 heures de cours de chimie soit organique, soit minérale, soit analytique ; à Gœttingue, 32 heures ; à Darmstadt, 33 heures ; à Heidelberg, 40 heures, et à Charlottenbourg, 80 heures (1).

A ces cours se joint, pour les chimistes industriels, l'enseignement de tout ce qui peut contribuer à leur être utile dans le milieu où ils sont appelés à travailler. Ainsi, dans le plan d'études pour les chimistes, on trouve que, à la « Haute École technique » de Darmstadt, ils devront suivre des cours spéciaux de hautes mathématiques, de physique expérimentale, de botanique, de dessin de machines, de géométrie, de mécanique, de minéralogie, de géologie, de métallurgie et d'éléments d'électrochimie. Il est dit « éléments » d'électrochimie, car ceux qui veulent se destiner à l'électrochimie doivent suivre un plan d'études plus spéciales et différentes des précédentes.

Tous ces cours, ainsi que ceux de chimie, sont répartis méthodiquement et divisés en quatre années d'études. La dernière année est consacrée presque exclusivement à l'enseignement de certaines branches de la chimie organique, telles que matières colorantes, alcaloïdes et parfums.

Cette durée de quatre années d'études est la plus généralement admise. A Stuttgart, à Heidelberg, à Charlottenbourg, à Giessen, à Munich, les plans d'études s'accordent pour une durée de quatre années, comme une durée suffisante pour la formation d'un chimiste.

Rapprochons des données précédentes ce qui se fait en France. A Lyon, dont la Faculté des sciences passe pour posséder un enseignement très complet, il y a quatre professeurs de chimie ou maîtres de conférences ; la totalité des cours comprend environ dix heures par semaine. Tandis qu'en Allemagne une année suffit au développement complet d'un cours, à cause du grand nombre d'heures qui lui sont consacrées, il faut généralement deux années en France. Mais il convient de dire que si l'érudition n'est pas poussée aussi loin dans nos Facultés, les élèves ayant moins de matières à voir peuvent posséder beaucoup mieux la chimie générale que les étudiants allemands ; ceux-ci s'encombrent d'une foule de connaissances qui, bien qu'utiles, sont presque une surcharge. Néanmoins, de ce côté, l'avantage paraît bien être à l'Allemagne, et il faut peut-être reconnaître qu'elle a le pas sur nous en ce qui concerne les études chimiques théoriques.

Les laboratoires et les travaux pratiques occupent la majeure partie du temps de l'élève chimiste.

Généralement, c'est dans un grand bâtiment, spécialement aménagé à cet effet, que sont placés les laboratoires ; on peut les diviser en deux parties : la partie affectée à la chimie minérale et la partie affectée à la chimie organique.

En chimie minérale, l'élève s'occupe de préparations, mais plus encore d'analyse, soit qualitative, soit quantitative.

En chimie organique, il fait de l'analyse élémentaire, mais surtout des préparations organiques. Pour ce faire, il lui est donné une place, le matériel et les produits nécessaires.

Ici deux écoles différentes sont en présence. L'une veut que le chimiste possède tout le confort et bénéficie des plus récents perfectionnements apportés dans l'installation des laboratoires ; l'élève jouit alors de tout ce qu'un chimiste peut désirer : eau, gaz, électricité, air comprimé, vide ; tout cela lui arrive d'une station centrale par l'intermédiaire de tuyaux ou fils qui aboutissent à la place qu'il occupe. De plus, moteurs électriques, agitateurs mécaniques, turbines, exsiccateurs, étuves à eau, à air, à vapeur ou à huile, autoclaves de tout genre, émaillés ou non, avec ou sans agitateur, avec ou sans entraînement de vapeur, fours électriques, fours Perrot, etc., tout est à sa disposition. Sitôt qu'une nouvelle machine pouvant faciliter un travail ou l'abréger est inventée, le laboratoire en est pourvu et les élèves apprennent à s'en servir. Cette première école est plus spécialement représentée à Stuttgart, à Karlsruhe, à Zurich (Suisse).

En face de cette école se dresse celle qui veut laisser beaucoup à l'initiative personnelle dans le travail matériel, et veut que le chimiste apprenne à se suffire sans avoir besoin à tout propos d'appareils dispendieux, d'ouvriers menuisiers, ou de souffleurs pour travailler le verre. Ce second genre est plus particulièrement celui de Strasbourg, Mulhouse, Heidelberg, Darmstadt ou Bonn. Dans ces laboratoires, on trouve tout le confort nécessaire pour sauvegarder l'hygiène des élèves, tout ce qui est néces

généralement ; je m'en suis rendu compte par une enquête personnelle. L. L.

(1) Il est à remarquer qu'à Charlottenbourg les élèves ne sont pas obligés d'assister à tous ces cours ; un grand nombre, tout à fait spéciaux, ne s'adressent qu'à certains chimistes et non à l'ensemble des élèves. A citer, dans cet ordre d'idées, le cours des « recherches sur le sucre », de M. Herzfeld ; de « photochimie », de M. Vogel, etc., etc.

Digitized by Google

saire pour faire de solides études et des travaux sérieux; mais il y a loin de là au luxe scientifique et aux perfectionnements dont le « Polytechnicum » de Zurich offre un si bel exemple.

Lequel de ces deux genres est préférable? Lequel offre le plus d'avantages?

Tous deux sont excellents, mais dans des milieux différents. Le chimiste formé dans le premier milieu se trouvera tout préparé à entrer dans une de ces usines gigantesques comme la *Badische Anilin und Sodafabrik* de Ludwigshafen-sur-Rhin, ou la *Farbenfabrick* d'Elberfeld; tandis que le chimiste du second milieu sera tout à fait apte à entrer dans une usine plus modeste, et où les capitaux ne permettent pas de consacrer des sommes considérables à tenir le laboratoire au courant de l'outillage le plus perfectionné. Mais il est facile de voir que la supériorité reviendra facilement à ceux du premier genre.

Quel est le temps consacré aux manipulations?

En principe, dans toutes les Universités et Hautes Écoles techniques, le laboratoire est ouvert de 8 heures du matin à midi et de 2 heures à 5 heures, sauf le samedi et le dimanche; ce qui ferait donc environ quarante heures de laboratoire par semaine, s'il ne fallait sur ce temps prendre les heures des cours. En réalité, on peut travailler dans le laboratoire de 8 heures du matin à 6 ou 7 heures du soir. Le temps consacré aux travaux pratiques est donc considérable et bien supérieur à celui qui est consacré aux cours.

Les manipulations se ont sous la direction du professeur et de ses « assistants » (Assistenten), qui remplissent à peu près les fonctions de nos chefs de travaux. En ce qui concerne la manière de travailler, il y a encore deux écoles différentes en présence.

Dans l'une, le travail de l'élève consiste à faire scrupuleusement, le plus scrupuleusement possible (là est tout son mérite), tout ce qui est inscrit sur l'ouvrage spécial qui lui sert de guide. On laisse ainsi fort peu à l'initiative personnelle, mais l'élève est plié à une méthode aussi bonne que possible.

Dans l'autre école, pendant les trois premières années, l'élève suit la même marche, puis dans la quatrième on lui supprime tout guide et on le laisse livré à son initiative personnelle seule; le professeur lui donne le sujet du travail, lui donne parfois aussi quelques conseils, et l'élève doit arriver de lui-même au but en consultant les livres ou rapports qui lui semblent devoir l'aider dans son travail. Cette méthode a peut-être l'inconvénient de pouvoir désespérer l'élève, qui, ayant jusqu'alors fait un travail relativement facile, se trouve tout à coup jeté au milieu d'innombrables difficultés, d'où il ne sort qu'à grand'peine avec le secours du professeur ou des « assistants ».

Voilà ce qui est en Allemagne. Qu'est-ce qui a lieu en France?

Dans les Universités, la part faite aux manipulations est bien faible et bien inférieure à celle qui est faite aux cours. Ainsi, le candidat à la licence ès sciences chimiques qui se présentera comme chimiste à l'industriel ne passe guère plus de six à huit heures par semaine au laboratoire, où il s'occupe à peu près exclusivement d'analyse minérale qualitative et d'un peu de volumétrie. Ceci est d'une infériorité écrasante vis-à-vis des Allemands.

Il est vrai qu'il faut considérer, outre nos Universités, nos Écoles de chimie, qui se sont fondées à Lyon, à Paris et à Nancy. Ces établissements, suivant en grande partie les méthodes d'outre-Rhin, consacrent la presque totalité du temps aux manipulations; mais au lieu d'une durée de quatre années, les études en ont une de trois seulement. Il est vrai qu'en ce qui concerne Lyon, une partie des élèves reste une année de plus pour se perfectionner, ce qui revient à consacrer aux études le même temps qu'y consacrent les chimistes allemands; mais ceci n'est pas encore une règle.

Quant au système employé dans l'enseignement pratique, nous pouvons dire que celui de l'École de chimie de Lyon semble avoir pris ce qu'il y avait de meilleur dans les deux écoles allemandes, en laissant ce qui paraissait moins bon. En effet, si, à Lyon, pendant les trois années d'études, l'élève est toujours guidé par un ouvrage spécial où sont indiquées les préparations qu'il doit faire, avec *presque* tous les détails de l'exécution, certains points y sont à dessein laissés obscurs, afin que, tout en suivant une méthode qui l'enserre et le façonne, l'élève apprenne à ne pas se fier absolument à son guide, mais à raisonner son travail, de façon à ne rien laisser d'obscur dans ce qu'il fait et dont il doit rendre au professeur ou au chef de travaux un compte très exact. Il doit savoir pourquoi il prend telle ou telle quantité de produit par rapport à telle autre; il doit savoir pourquoi on le prévient d'employer tel corps plutôt que tel autre qui semblerait produire le même effet; il doit même savoir pourquoi on lui a conseillé l'emploi de tel appareil plutôt que de tel autre qui semblerait aussi bon, etc. Il y a donc loin de cette méthode à celle de la plupart des Universités allemandes, où, simple manœuvre, l'élève, s'il n'est actif et travailleur, n'aura qu'à opérer à l'instar d'une machine, guidé qu'il est par son traité de manipulations.

Cette méthode, sans présenter les dangers des méthodes allemandes, semblerait donc supérieure; mais ayant été nous-même formé par cet enseignement, élève de l'École de chimie de Lyon, nous n'en voyons que les avantages et n'apercevons peut-être pas les défauts, si toutefois il y en a.

Outre la grande bibliothèque universitaire, chaque laboratoire possède, en Allemagne, sa bibliothèque scientifique, tout à fait indépendante. Cette bibliothèque scientifique se compose exclusivement de mémoires, rapports et publications sur la chimie dans les trois langues allemande, française, anglaise. On trouve, à côté des dernières publications en langue allemande, les derniers ouvrages parus en France. En ce qui concerne les matières colorantes, nous avons retrouvé, dans toutes les bibliothèques qu'il nous a été donné de visiter, les récents ouvrages de Seyewetz et Sisley, de Léon Lefèvre, la *Revue générale des matières colorantes*, publications dont la valeur a été grandement appréciée, et qui ont étonné beaucoup de personnes en montrant qu'en France on s'occupait aussi de matières colorantes, tant les Allemands semblent convaincus d'être les maîtres dans cette branche de la science.

La possession des plus récents ouvrages publiés en France et en Angleterre, ainsi que l'abonnement aux revues scientifiques de ces deux pays, sont-elles choses très utiles? On pourrait croire que c'est plutôt un luxe et qu'à part quelques professeurs ou élèves privilégiés, connaissant les langues étrangères, personne ne consulte ces ouvrages; il n'en est rien. Les élèves sortant du « Realgymnasium » (lycée) savent en général assez l'anglais pour le parler, et le fran-

Digitized by Google

çais pour le lire facilement. La présence d'ouvrages en langues étrangères n'est donc pas simplement un ornement, mais bien d'une réelle utilité.

En est-il de même en France? Combien d'élèves candidats à la licence ès sciences pourraient lire dans les ouvrages allemands? et par suite, quelle infériorité pour nous de ne pouvoir nous tenir au courant des œuvres écrites dans une langue où se publient tant d'œuvres sur la chimie!

L'élève chimiste ayant accompli la période d'études recevra le titre de diplômé ou de docteur.

Dans le premier cas, il doit subir un examen de fin d'études portant sur toutes les matières qui lui ont été enseignées au cours de ses quatre années de laboratoire; dans le second cas, il doit faire un petit travail original, une petite thèse, avec questions orales sur le même sujet.

Pour savoir si un des modes d'examen était supérieur à l'autre, nous avons demandé à quelques industriels ce qu'ils en pensaient.

A Bâle, à la *Gesellschaft für chemische Industrie*, on estime les élèves diplômés, c'est-à-dire ayant subi l'examen de fin d'études, bien plus que ceux qui sont munis du titre de docteur. A la *Badische Anilin und Sodafabrik* de Ludwigshafen-sur-Rhin, on ne prend un chimiste qu'à condition qu'il soit diplômé; s'il est en outre docteur, la recommandation n'en est que meilleure. De même chez « Léopold Casella » à Mainkur et aux « Farbwerke » à Höchst. M. Huguenin, de la maison Durand et Huguenin, à Bâle, pousse les différences plus loin : il préfère un diplômé d'École technique à un diplômé d'Université, prétendant que l'élève de l'École technique est plus apte à s'occuper d'industrie que l'élève de l'Université. En réalité, nous croyons que le nom ne fait rien à la chose, car à Berlin, par exemple, les élèves chimistes de l'Université et ceux de l'École technique suivent les mêmes cours, travaillent dans les mêmes laboratoires et sous la direction des mêmes professeurs; ils sont dits élèves de l'École technique ou élèves de l'Université, suivant qu'ils ont pris leur inscription à l'un ou à l'autre des secrétariats. Donc, ce n'est pas de ceux-là que l'on pourrait dire que l'élève de l'École technique est préférable à celui de l'Université.

En se plaçant au point de vue des élèves, on trouve que leurs préférences iraient vers le doctorat, car il leur est plus facile de faire une petite thèse, petit travail de cinq ou six mois, sous la direction du professeur, que d'affronter un examen aussi sérieux que celui qui est exigé pour l'obtention du diplôme de fin d'études.

Si l'on considère le nombre des élèves chimistes actuellement étudiants en Allemagne, on est stupéfait de l'importance du mouvement, comparé à ce qu'il est en France.

En 1898, il y avait, à Berlin, 193 étudiants en chimie; il y en avait 142 à Darmstadt, 121 à Heidelberg, environ 82 à Stuttgart, 75 à Bonn, 60 à Strasbourg, etc. Sur ce nombre, chaque année 1/5 environ reçoit le diplôme de fin d'études; de sorte que sur 2000 élèves étudiant la chimie dans les établissements officiels, il y en a chaque année 400 qui sont diplômés ou pourvus du titre de docteur et qui sont prêts à entrer dans les laboratoires industriels. En France, combien faudrait-il compter d'années pour avoir vu distribuer à 400 chimistes le titre de licencié ou le diplôme d'une des trois Ecoles de chimie industrielle? Et, encore une fois, celui de licencié ne devrait pas compter, car l'élève muni des seules connaissances que comporte le programme est inapte à rendre directement des services à un industriel. Il ne faudrait donc mettre en face des 400 diplômes allemands que les 25 ou 30 diplômes décernés chaque année dans les Écoles de Paris, Lyon et Nancy.

Mais ici se pose une question des plus importantes : y a-t-il en France pénurie de chimistes, ou ces derniers ne trouvent-ils pas d'emploi au sortir des Écoles? La question est des plus complexes, et sans vouloir la traiter, nous remarquerons que l'industriel français n'a jusqu'à présent pas eu recours à l'emploi du chimiste comme l'industriel allemand, parce qu'il manquait évidemment de sujets; de plus, combien ne pourrait-on pas citer de maisons en France qui, sentant à quoi était due la supériorité de concurrents allemands, ont organisé de grands laboratoires et ont été obligées d'y placer des chimistes appelés d'Allemagne ou de Suisse et sortant précisément de ces Universités ou Écoles techniques où les études préparent si admirablement à l'industrie.

Nous venons de voir comment a été formé le chimiste; voyons maintenant quel est son rôle dans l'usine.

D'une manière générale, on peut grouper les chimistes en deux classes : les chimistes de recherche et les chimistes analystes. En France, ils sont à peu près aussi nombreux dans l'une que dans l'autre catégorie; peut-être même les chimistes analystes sont-ils en un peu plus grand nombre. C'est l'inverse en Allemagne, où le chimiste analyste est assez rare. Le chimiste n'a pas fait quatre années d'études dans le but de devenir simple machine employée à faire des précipités, à les laver, sécher et peser : ceci est un travail délicat à la vérité, mais où l'intelligence n'a qu'une part tout à fait minime, et point n'était besoin pour cela de si longues études, car un simple ouvrier bien dressé fait le même travail et aussi bien. Aussi, sortant de l'Université ou de l'École technique, c'est comme chimiste de recherche que le nouvel arrivant demande à entrer dans une usine. Il ne cherchera une place d'analyste que dans le cas où il s'agit d'analyses spéciales pour lesquelles il ne peut être formulé de règles générales et où la marche à suivre doit changer presque avec chaque analyse; là, alors, l'initiative personnelle jouant le plus grand rôle, les études faites trouvent leur application, et le chimiste évolue dans le milieu pour lequel il est préparé.

Et qui sont donc ceux chargés de faire les analyses? Ce sont généralement de simples ouvriers formés à ce travail dès l'âge de quinze ou seize ans et qui, n'ayant jamais à faire chaque jour qu'un même dosage ou une même recherche qualitative, arrivent à une habileté extraordinaire, bien que n'ayant aucune éducation chimique ou autre.

C'est ce que nous avons pu voir à la *Badische Anilin und Sodafabrik*. En 2 heures 1/4, un jeune homme de dix-huit ans effectuait par la méthode pondérale un dosage d'acide sulfurique fumant. En réalité, il en faisait cinq, pour avoir plus de certitude dans le résultat. Or, il y a certainement peu de chimistes, même parmi les plus habiles, qui se chargeraient de faire simultanément, en 2 heures 1/4, par la même méthode, cinq opérations pour un dosage d'acide sulfurique.

Mais revenons aux chimistes de recherche. Le nouveau chimiste, en entrant à l'usine, est sous la dépendance d'un chimiste-chef qui dirige l'ensemble des travaux effectués dans les laboratoires. Tout en

Digitized by Google

indiquant la voie dans laquelle il faut travailler, ce premier chimiste laisse toute liberté à chacun pour parvenir au résultat. Lorsqu'un chimiste a trouvé un nouveau mode de préparation d'une substance ou une amélioration aux méthodes actuellement employées, il échappe à la tutelle du chimiste-chef et devient alors surveillant de la fabrication industrielle du produit qu'il a inventé ou dont il a amélioré le procédé. Comme, la plupart du temps, il ne saurait seul suffire à ce travail, il lui est adjoint d'autres chimistes qui travaillent sous ses ordres et s'occupent aussi à rendre encore plus économique le procédé, ou plus pur le produit final. A un tel groupe de chimistes sont adjoints des ouvriers chargés d'effectuer les dosages et les travaux purement mécaniques dont la réussite ne dépend pas de l'esprit observateur ou de l'œil vigilant des chimistes.

Cette méthode de travail est celle que nous avons vue généralement employée dans les grandes industries suisses et allemandes ayant pour objet la fabrication des matières colorantes. Dans cet ordre d'idées, il convient de citer les maisons suivantes : Geigy et Cie (Bâle); Gesellschaft für chemische Industrie (Bâle); Léopold Cassella (Mainkur, près Francfort-sur-le-Main); Farbenfabrik vorm. Fr. Bayer (Elberfeld); Badische Anilin und Sodafabrik (Ludwigshafen-sur-Rhin), etc., etc.

Dans ces diverses usines, le nombre des chimistes est considérable; ainsi nous en comptons 9 chez Durand et Huguenin, à Bâle; 26 à la Gesellschaft für chemische Industrie; 70 chez Léopold Cassella, 82 aux Farbwerke d'Hochst-sur-le-Main; 108 aux Farbenfabrik d'Elberfeld, et 126 à la Badische Anilin und Sodafabrik. Ces nombres sont éloquents; mais on comprendra encore plus facilement le développement énorme que prennent ces maisons, lorsque l'on saura que, par exemple, à l'usine de Ludwigshafen-sur-Rhin, il est découvert par chaque chimiste et par jour une moyenne de quatre matières colorantes nouvelles. Sur mille de ces nouveaux corps, on en compte un ayant quelque valeur industrielle, et il faut compter 2500 à 3000 des nouveaux composés pour avoir une matière d'une importance réelle (1). Donc, plus il y aura de chimistes de recherche, plus la maison aura de chances de trouver avant ses concurrents de nouveaux colorants industriels ou des procédés permettant de préparer à plus bas prix ou plus purs ceux qui sont déjà connus.

Et maintenant que se passe-t-il en France?

Bien différent y est le travail du chimiste. Outre que généralement il ne trouve à se placer que comme analyste, lorsqu'il est pris comme chimiste dans une usine, c'est pour y surveiller une fabrication et rarement pour y faire des recherches. Il convient cependant de dire que le système de travail que nous venons d'exposer est employé en France dans certaines maisons, mais il faut aussi ajouter que ces maisons sont des succursales de maisons allemandes, comme la succursale de la *Badische Anilin und Sodafabrik*, à Neuville-sur-Saône, près Lyon, ou la *Manufacture lyonnaise de matières colorantes*, succursale de la maison Léopold Cassella, à Lyon-Saint-Fons. Cependant, dans ces dernières années, quelques industriels ayant vu la supériorité de la méthode allemande, l'ont adoptée, et, après avoir organisé de vastes laboratoires, y ont appelé des chimistes, mais pour la plupart des chimistes allemands, cédant en cela à cette idée fausse qu'ils ont depuis longtemps, que l'on ne fait pas de chimistes en France.

Un mot maintenant sur la disposition même des laboratoires dans les usines.

En général, et surtout dans les grandes usines, ils atteignent le dernier degré de perfectionnement. Vastes, bien aérés, pourvus de tous les appareils les plus nouveaux, ils reflètent assez les riches laboratoires des Écoles de Stuttgart, Karlsruhe, Zurich, etc. Un fait que l'on constate partout, c'est l'admirable propreté des laboratoires. Il est évident que cette qualité tient à l'influence qui a présidé à l'éducation des chimistes; et dans toutes les écoles de chimie que nous avons pu visiter, sauf dans celle de Mulhouse, la propreté du matériel et de la table de travail est un des points sur lesquels on appuie le plus. Et nous croyons que, cette qualité acquise, c'est une foule de chances apportées à la réussite des opérations.

De tous les laboratoires industriels que nous avons vus, un nous a semblé supérieur aux autres par sa disposition; c'est pourquoi nous en donnons le plan et la description.

C'est un des laboratoires de la *Badische Anilin und Sodafabrik*, à Ludwigshafen-sur-Rhin. Le plan montre la disposition d'un des nombreux corps de bâtiment où sont les laboratoires.

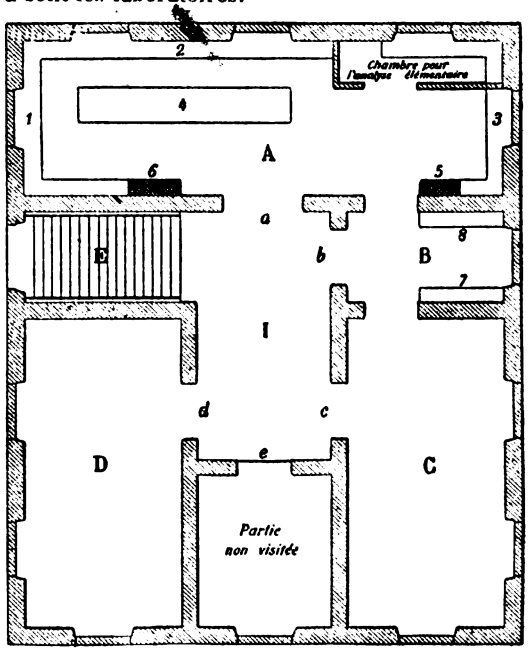


Fig. 53. — Plan d'un laboratoire de la *Badische Anilin und Sodafabrik*.

Par l'escalier E, on arrive dans le corridor I, où débouchent cinq portes, *a*, *b*, *c*, *d*, *e*. La porte *a* conduit en A, laboratoire proprement dit. Là travaillent quatre chimistes. Les tables de travail sont rangées le long des parois, devant les fenêtres, en 1, 2, 3. Au milieu, en 4, autre table, plus spécialement réservée à entreposer le matériel sali et que les garçons de laboratoire s'occupent à nettoyer. En 5, étuve à va-

(1) La Société de la *Badische Anilin und Sodafabrik* ne cesse d'agrandir ses locaux pour exploiter tous les nouveaux produits sortant de ses laboratoires, et, dans le seul espace de janvier à avril 1898, elle a fait bâtir pour une valeur de 5 500 000 marks de nouveaux ateliers pour fabrication de colorants. (Renseignement que nous a donné M. Bohn, chimiste directeur.)

Nous pouvons ajouter qu'une augmentation de capital sera demandée à la prochaine assemblée générale. L. L.

Digitized by Google

peur pour dessécher les objets après leur lavage. En 6, hotte vitrée pour faire les opérations dégageant une odeur désagréable ou des vapeurs malsaines. De A, on peut passer en B, bureau pour les chimistes du laboratoire. Une petite bibliothèque, en 7, laisse sous la main des chimistes les ouvrages dont ils ont plus spécialement besoin. En 8 sont les balances de précision, soustraites à l'influence des vapeurs du laboratoire. En C est une salle de collection, contenant des produits divers fabriqués dans le laboratoire et quelques beaux échantillons d'exposition de différentes maisons, qui servent de point de comparaison et sont une émulation pour la concurrence.

On sait que, généralement, dans un laboratoire les essais ne portent pas sur plus de 400 à 500 gr. de produits. Lorsque ces essais sont d'un rendement douteux, ce qui est assez fréquent, on hésite beaucoup à appliquer le procédé en grand. La grande fabrique de Ludwigshafen a paré à ces hésitations par la création de la « petite usine ». Dans cette « petite usine », on applique le procédé douteux sur 5 ou 10 kilogrammes de produits, en opérant dans les mêmes conditions que dans l'industrie. On peut alors tirer des conclusions certaines. Pour ce faire, la « petite usine », placée en D, à proximité du laboratoire où se font les recherches, est pourvue de petits autoclaves, d'un petit filtre-presse, d'une petite presse hydraulique, de petites cuves à diazotation, en un mot de tous les instruments qu'on aura à employer dans l'application du procédé à de grandes quantités de matière.

De la sorte, opérant dans les véritables conditions industrielles, le chimiste peut juger avec certitude si le nouveau procédé qu'il présente est avantageux ou non. Telle est la disposition d'un des nombreux laboratoires de cette usine *Badische Anilin und Sodafabrik*, qui est arrivée à être la première fabrique de matières colorantes du monde (1) et qui, on peut le dire, a monopolisé à son avantage la fabrication des couleurs dérivées de l'anthracène.

Les laboratoires industriels et les chimistes, voilà pour nous les instruments et les vrais ouvriers qui ont contribué puissamment au développement de l'industrie allemande. Est-ce la cause principale? est-ce la plus importante? Nous ne saurions le dire; mais on ne saurait méconnaître que cette méthode qui consiste à consacrer des capitaux énormes aux recherches chimiques industrielles a profité beaucoup à ceux qui s'en sont servis, tandis que ceux qui la négligeaient ou ne la connaissaient pas sont restés en arrière et doivent maintenant, pour reprendre leur place, se rendre à ce qu'ont su faire des industriels plus heureux ou plus avisés.

Berlin, octobre 1898.

Élie Laurent,
Licencié ès sciences, diplômé de l'École de chimie industrielle de Lyon.

COULEURS AZOÏQUES MODIFIÉES PAR DIAZOTAGE OU COPULATION DIRECTE

Échantillons nos 21 à 36.

Par M. Émile BLONDEL.

La plupart des colorants directs présentent, en regard de leur grande facilité d'emploi, de graves inconvénients qui, en maintes circonstances, en proscrivent l'emploi.

Leur fixation sur la fibre n'est toujours que très relative, et, pour peu que celle-ci soit soumise à une ébullition un peu prolongée, en milieu neutre, et surtout alcalin, la couleur se dissout; et, s'il se trouve des blancs en présence, ces derniers fixent la matière colorante. Pour peu même que l'action se prolonge, les blancs sont susceptibles de partager la coloration primitive de la partie de la fibre teinte.

En un mot, des rayés blancs de couleur, des damiers, soumis à une action détersive intense, peuvent ne plus présenter que l'effet déplorable d'un tissu uni.

Cette fâcheuse propriété, toute générale qu'elle soit, ne se manifeste pas au même degré pour tous les colorants de cette classe ; elle est d'autant plus accentuée que le colorant employé est lui-même plus soluble.

Un grand nombre de ces colorants sont heureusement susceptibles de former, sous certaines influences, de nouvelles combinaisons qui modifient, non seulement la nuance, mais surtout profondément la résistance de ces couleurs aux influences précitées. C'est ainsi que beaucoup de couleurs qui, à ce titre, peuvent être caractérisées primaires, sont, après teinture, susceptibles d'être modifiées par le diazotage suivi d'un passage en phénol ou amine, capables de se copuler avec la base primaire, pour former le plus souvent une couleur différente de celle-ci, et douée de propriétés nouvelles, dont la plus remarquable est l'insolubilité en milieu alcalin (voy. éch. Nos 28, 32, 36).

Dans certains cas, la modification est obtenue par le simple passage de la fibre teinte, refroidie et lavée, dans un diazo dérivé, ou nitrosamine, au sein duquel la copulation s'opère sans qu'il soit nécessaire de recourir à la diazotation préalable, opération toujours délicate en ce sens qu'elle réclame une température plutôt basse et l'absence absolue de lumière.

Dans cet ordre d'idées, on a surtout préconisé le diazo de la paranitraniline qui a aujourd'hui si justement conquis sa place dans nos ateliers de teinture, pour la formation du beau rouge qui porte son nom.

Parmi les matières colorantes susceptibles de se modifier profondément par copulation, nous citerons le brun Bismark, qui renferme $2NH^2$ diazotables susceptibles d'engendrer avec deux molécules de paranitraniline une nouvelle cou-

(1) Nous laissons à l'auteur la responsabilité de cette affirmation. L. L.

Digitized by Google

leur très différente de la primitive (voy. éch. 25 à 28).

La Société pour l'industrie chimique à Bâle préconise dans le même sens l'emploi d'un produit qu'elle dénomme *fixateur NB* (voir plus bas).

Ce produit n'est autre que la nitrobenzidine mélangée à des sels organiques sans effet dans la réaction, et qui, tout en donnant avec certaines matières colorantes des résultats plus ou moins différents de la paranitraniline, n'ajoute en somme rien de bien nouveau aux réactions connues et pratiquées. Si en effet la liste est longue des produits amines, ou phénols, capables de modifier les couleurs susceptibles d'être copulées, bien plus nombreuses sont les combinaisons qui modifient heureusement ces couleurs, et surtout leur communiquent cette fixité, que ne justifie que bien relativement la nouvelle dénomination.

C'est en réalité bien plus un révélateur, un développateur, qu'un fixateur.

En même temps que le fixateur NB, la Société chimique de Bâle présentait toute une série de nouveaux colorants, parmi lesquels, au point de vue qui nous occupe, deux sont particulièrement intéressants, en raison de leur bonne résistance au savon normal, et dont nous avons précédemment indiqué l'emploi (1).

Ce sont l'*orangé direct R* et le *noir carbide BO* qui, traités après teinture par le fixateur NB dans les conditions indiquées, fournissent des résultats dignes d'intérêt.

Mode d'emploi du fixateur NB.

a. Teindre comme de coutume, au bouillon, avec addition de 20 gr. de sulfate de soude par litre.

b. Fixer sur bain frais avec :

2 % fixateur NB (dissolution indiquée ci-dessous).
2/3 % de sel de soude.

Travailler à froid sur ce bain 1/2 h.

Ensuite :

c. Ajouter encore à ce bain :

2 % de sel de soude.

Travailler encore 1/2 h. à froid.

Laver, sécher.

Dissolution du fixateur NB. — Verser petit à petit 40 lit. d'eau froide sur 2 k. de fixateur, bien remuer, et diazoter en ajoutant 2 lit. d'acide muriatique 20° B. et 440 gr. de nitrite de soude cristallisé préalablement dissous dans dix fois son poids d'eau; bien remuer; la préparation est prête au bout d'une 1/2 h.

On ne saurait oublier que les conditions essentielles d'emploi sont, pour les couleurs en général, et pour leur application au coton en particulier, une bonne résistance au savonnage et l'absence de toute maculature sur les blancs.

Et encore faut-il considérer que toutes les couleurs n'ont pas à beaucoup près la même importance, et ce sont malheureusement celles dont l'emploi est le moins justifié qui abondent le plus.

La série des nouvelles couleurs directes a pris une trop large place dans la coloration des tissus pour que nous manifestions à son égard le moindre dédain; nous devons cependant dire qu'il manque en général aux couleurs qui en ressortent cette vigueur et cette richesse de ton qui caractérisent, par exemple, les azoïques créés sur fibre, le noir d'aniline, le cachou, ou des couleurs basiques, comme le bleu de méthylène. L'avenir en ce genre appartient donc encore aux conceptions nouvelles et nous l'attendons avec confiance.

Les échantillons des planches IV et V accompagnant cette note et qui ont été spécialement préparés pour la *Revue des matières colorantes* ont été obtenus comme suit :

Nos 21 et 22 : teinture primaire avec 2 % de bleu diaminogène BB et 1 % *bleu azodiamine R* de la Manufacture lyonnaise, en présence de carbonate et sulfate de soude.

Le n° 22 diazoté et développé en β-naphtol.

Nos 25 et 26 : teinture primaire à 1 % en brun Bismarck T, de Lucien Picard, sans mordançage préalable, et avec 1/2 % d'acide acétique et 2 % d'acétate de soude en chauffant au bouillon.

Le n° 26 copulé avec 2 % de diazo de la paranitraniline.

Nos 29 et 30 : teinture primaire à 1 % en *orangé direct R* (Société pour l'industrie chimique à Bâle) avec carbonate et sulfate de soude.

N° 30 traité par le fixateur NB dans les conditions indiquées dans la note des vendeurs.

Nos 33 et 34 : teinture primaire à 1 % en noir carbide BG (Société pour l'industrie chimique à Bâle) avec carbonate et sulfate de soude.

N° 34 traité par le fixateur NB dans les conditions indiquées par la note des vendeurs.

NOUVELLES COULEURS

FIXATEUR NB (*Société pour l'industrie chimique*).

Employé pour développer sur la fibre certains colorants *substantifs*, il est constitué d'environ 30 % de nitrobenzidine, mélangée à des sels inorganiques qui ne jouent pas un rôle actif lors du développement.

Pour préparer la solution tétrazoïque de la nitrobenzidine, on procède comme il suit :

Fixateur NB	2 kil.
Eau froide	10 lit.

Mélanger intimement, puis ajouter :

Acide chlorhydrique (20° B.)	2 lit.
Nitrite de soude	440 gr.
Dissous dans eau froide	4,4 lit.

(1) *Rev. gén. des mat. col.*, 1898 (*Essai rationnel des mat. col.*

Digitized by Google

Après 1/2 heure de repos, la diazotation est achevée.

Le mode opératoire employé pour développer, à l'aide de ce fixateur, des teintures en colorants substantifs renfermant encore un ou plusieurs groupes amino ou oxy libres, diffère de la méthode en usage pour le rouge de paranitraniline.

Le coton teint avec le colorant substantif en présence du sulfate de soude est placé dans un nouveau bain contenant :

Fixateur NB	2 %
Soude	2/3 %

On travaille pendant 1/2 heure à froid, puis on ajoute encore :

Soude	2 %

et l'on travaille de nouveau durant 1/2 heure.

Il est probable que la nitrobenzidine tétrazotée agit en ce sens que lors du développement il n'y a qu'un seul groupe —N=N— qui se fixe sur la molécule du colorant, le second restant libre et formant pour ainsi dire un produit intermédiaire sur la fibre même. Ce second groupe diazoïque libre est décomposé lorsqu'on ajoute de nouveau de la soude ; il est remplacé par OH, comme cela a lieu pour le développement bien connu des colorants diazotés sur la fibre, à l'aide de la soude.

Au lieu de décomposer le radical —N=N— du produit intermédiaire par la soude, on pourra tout aussi bien le copuler avec le β-naphtol, la *m.*-phénylènediamine, la résorcine, les aminonaphtols, les aminonaphtols sulfo-conjugués, etc.

C'est d'après cette dernière méthode, surtout avec le β-naphtol, qu'on arrive à une très bonne solidité au lavage; les nuances sont très belles. Le revers de la médaille, c'est que l'on est obligé d'employer plusieurs bains successifs. Les teintures développées à l'aide du fixateur, en employant en dernier lieu de la soude, ne l'emportent en rien sur les développements en paranitraniline.

Réactions. — Poudre jaunâtre difficilement soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude, coloration jaune, très soluble aussi dans l'alcool chaud. La solution dans l'eau chaude dépose par refroidissement des paillettes jaune clair micacées. La solubilité dans le benzène et dans l'éther est faible.

La solution aqueuse du fixateur NB, additionnée de soude caustique ou de carbonate de soude, donne un précipité rouge orangé de mononitrobenzidine libre, très soluble dans l'alcool chaud, l'éther, le benzène. Cette base cristallisée à l'alcool forme des paillettes brillantes rouge orangé, dont le point de fusion est à 142°. La solution alcoolique de la base additionnée d'eau dépose un précipité jaune clair amorphe, qui se transforme lentement en le produit cristallisé cité plus haut (p. f. 142°). La nitrobenzidine libre se dissout facilement dans l'acide sulfurique dilué chaud, ainsi que dans l'acide chlorhydrique. C'est un caractère distinctif de la nitrobenzidine de se dissoudre dans l'acide sulfurique dilué, par opposition à la benzidine elle-même, dont le sulfate est insoluble.

Diazo bleu foncé 3B (*Bayer*).

Le diazo bleu foncé 3B est un colorant substantif qui est employé surtout comme produit diazotable sur la fibre ; développé convenablement, il donne ainsi des teintures dont la solidité au lavage est bonne.

On teint au bouillon 1 heure avec addition de 10 % de sulfate de soude et 1 % de carbonate, puis on diazote et on développe comme à l'ordinaire.

Le β-naphtolate donne ainsi un bleu-marine, la *m.*-phénylènediamine un noir bleu rougeâtre; ces teintures sont solides au lavage, moins à la lumière, et assez vis-à-vis des alcalis et des acides.

Le diazo bleu foncé 3B donne sur soie, après développement au β-naphtol, des teintures résistant bien au savon et à l'eau.

Le colorant ne présente pas d'intérêt pour laine.

Dans la teinture de la mi-soie, le coton absorbe plus de colorant que la soie, et cela d'une manière assez prononcée pour être utilisé dans ce genre de teinture.

Réactions. — Poudre noir gris soluble même dans l'eau froide qu'elle colore en noir bleu rougeâtre. HCl donne un précipité noir bleu, NaOH un précipité noir bleu rougeâtre.

H^2SO^4 conc. dissout le colorant; la coloration bleue qui en résulte disparaît par un excès d'eau et il y a dépôt d'un précipité bleu.

$HCl + SnCl^2$ donnent d'abord un précipité bleu qui se dissout rapidement dans l'acide en devenant incolore.

Très peu soluble dans l'alcool, coloration rouge brun.

Noir noir direct G.

Colorant substantif qui se trouve dans le commerce depuis 1895 ; il s'emploie dans la teinture du coton aussi bien que dans la teinture de la mi-laine.

Teindre 1 heure au bouillon en présence de 10 % de sel marin. On obtient ainsi des nuances noir verdâtre dont la solidité aux alcalis est bonne, la solidité aux acides et à la lumière modérée.

Le sel d'étain donne des enlevages jaunâtres ; la poudre de zinc, au contraire, des enlevages blancs.

On teint la mi-laine au bouillon, pendant 1 h. 1/2 à 2 heures avec addition de 15 à 20 % de sel marin ou de 20 à 25 % de sulfate de soude; les deux fibres se teignent uniformément.

Appliqué avec succès à la teinture du jute. On peut aussi diazoter et développer les teintures directes sur la fibre même : le β-naphtolate donne, dans ces conditions, un noir verdâtre très solide au lavage.

Réactions. — Poudre noir gris, très soluble, même dans l'eau froide, qu'elle colore en noir brun. HCl donne un précipité noir violet, NaOH un précipité noir violet sale.

H^2SO^4 concentré : solution bleue, l'eau y provoque un précipité noir violet.

$HCl + SnCl^2$: précipité bleu rougeâtre, qui passe rapidement au brun jaune en se dissolvant ensuite dans l'acide qui reste incolore.

Peu soluble dans l'alcool, coloration noir brun.

Noir a froid B et R (*Actiengesellschaft, Berlin*).

La Société Berlinoise vient de publier un procédé de teinture concernant une série de colorants substantifs que l'on arrive à fixer sur coton sans porter le bain de teinture à l'ébullition; la teinture s'effectue, au contraire, à la température ordinaire, tout en permettant d'arriver à des nuances foncées.

Les deux marques du noir à froid B et R se prêteraient particulièrement à ce genre de teinture ; ces produits sont nuancés avec du rouge et du jaune.

Digitized by Google

On dissout d'abord le colorant dans l'eau chaude et l'on ajoute cette solution concentrée au bain de teinture à froid; pour nuances claires, on additionne de 2 à 5 grammes de sulfate de soude et 5 grammes de savon par litre; pour nuances foncées, la quantité de sulfate est portée à 5-15 grammes, savon 3 grammes; il est très avantageux, quand il s'agit de tons très foncés, de remplacer le savon par l'huile pour rouge turc à raison de 1gr,5 par litre et d'ajouter un peu de soude. On entre à froid, le bain de teinture étant aussi concentré que possible, et l'on travaille, pour nuances claires durant 3/4 d'heure, pour nuances foncées pendant 1 heure 1/2. La durée de l'opération est naturellement plus longue que si l'on teignait à chaud, mais on ne pourrait abréger cette durée qu'au détriment de l'intensité.

La solidité aux alcalis et à la lumière des deux marques est bonne; la solidité aux acides est moyenne; la solidité au lavage des teintures obtenues à froid n'est pas satisfaisante.

Le sel d'étain et la poudre de zinc donnent des enlevages blancs.

Ajoutons que la teinture du coton à froid a lieu plus facilement si l'on mercerise avant teinture, ou si l'on ajoute de la soude caustique au bain de teinture, à condition toutefois que le colorant n'en souffre pas.

La même maison préconise, outre les deux noirs à froid, les colorants suivants, comme se prêtant à la teinture à froid :

Erica GN, érica 2GN, purpurine brillante R, congorubine, curcurmine S, chrysophénine G, orangé brillant G, héliotrope 2B, bleu Chicago 6B, bleu Colombia G et R, noir Zambèze D.

En général, l'on obtient, à l'aide de ces produits et à froid, des teintures aussi solides qu'à l'ébullition; il n'y a que la solidité au lavage qui soit moindre.

Réactions :

Aspect.	Marque B Poudre noir brun.	Marque R Poudre noir brun.
Solubilité.	Peu soluble à froid, assez soluble à chaud, coloration noir brun.	Peu soluble à froid, assez soluble à chaud, coloration noir violet.
HCl	Précipité noir violet, excès : précipité brun foncé.	Précipité brun noir, excès : devient plus clair.
NaOH	Précipité brun rougeâtre.	Précipité noir violet.
$HCl + SnCl^2$	Précipité noir violet, se décolore lentement.	Précipité brun noir, se décolore peu à peu.
H^2SO^4 conc.	Solution bleue; eau : précipité brun.	Id.
Alcool	Assez soluble, coloration bleue.	Id.

Noir noir direct RW (*Bayer*).

Colorant rentrant dans la classe des polyazoïques, de même que les marques E et E extra, dont nous avons déjà parlé.

Teindre 1 heure au bouillon, addition de 5-15 % de sel marin.

La nuance est noir violet, la solidité aux alcalis est bonne, la solidité aux acides suffisante, de même que la résistance au lavage et au foulon. La solidité à la lumière est faible, mais suffit pour les articles courants.

Le noir noir direct RW se prête non seulement à la teinture du coton (filés, pièces, etc.), mais il est appliqué aussi avec succès dans la teinture du lin et surtout pour produire des nuances noires sur jute.

Il donne des enlevages blancs avec le sel d'étain et la poudre de zinc.

Le colorant ne se prête pas à la teinture des fibres animales ou de la mi-soie; dans la teinture de la mi-laine, il donne de bons résultats.

Pour nuancer au noir foncé ou au noir bleu, on se servira de préférence du noir noir direct E ou du benzo-olive.

Mentionnons aussi que le noir noir direct RW peut s'employer comme fond pour noir d'aniline.

Réactions. — Poudre grise, très soluble même dans l'eau froide qu'elle colore en noir violet. HCl produit dans cette solution un précipité noir violet, NaOH un précipité bleu rougeâtre.

Il se dissout dans H^2SO^4 conc. en bleu; l'eau y produit un précipité bleu rougeâtre.

$HCl + SnCl^2$ donne d'abord un précipité noir bleu qui passe rapidement au noir pour se dissoudre ensuite lentement dans l'acide qu'il colore en jaune brun; à l'ébullition, cette coloration passe au jaune pur, puis elle disparaît.

Soluble dans l'alcool en noir bleu.

Noir pour laine N4B (*Bayer*).

Le noir pour laine N4B est un mélange composé d'un colorant noir rougeâtre et d'un colorant bleu verdâtre. Destiné à la teinture de la laine, il donne des nuances noir bleuâtre assez semblables au noir au campêche.

Teindre en présence du sulfate de soude et d'acide acétique; l'affinité de la fibre pour ce colorant est très prononcée, le bain de teinture est épuisé presque complètement.

Les teintures au noir pour laine N4B sont solides aux acides, aux alcalis, à la lumière et au foulon; il est employé surtout pour les étoffes pour hommes, et filés (bonneterie).

Le sel d'étain et la poudre de zinc donnent des enlevages blancs.

Réactions. — Poudre noir, soluble dans l'eau froide en violet noir.

HCl : Précipité noir bleu. NaOH : coloration bleue. H^2SO^4 conc. : solution noir verdâtre, l'eau y provoque un précipité noir bleu.

$HCl + SnCl^2$: Précipité noir bleu, qui se dissout peu à peu en se décolorant.

Peu soluble dans l'alcool, coloration bleu verdâtre.

Résoflavine en pate (*Badische*).

C'est un colorant oxycétonique pour mordants qui donne sur laine chromée des nuances jaune rougeâtres un peu ternes.

La solidité au foulon et à la lumière est bonne, de même que la solidité aux alcalis; la solidité aux acides est passable; par les acides dilués, la nuance devient plus rougeâtre, l'acide chlorhydrique concentré détruit le colorant sur la fibre.

La solidité au soufrage laisse à désirer, la nuance perd en intensité.

La soie mordancée au chlorure de chrome se teint en nuances solides au lavage et à l'eau.

Réactions. — Pâte jaune clair assez liquide qui se dissout difficilement même dans l'eau chaude.

HCl, H^2SO^4 conc., $HCl + SnCl^2$ n'ont pas d'action sur la pâte de résoflavine.

NaOH : la pâte se colore en brun orangé.

Soluble dans l'alcool, coloration jaune.

Digitized by Google

LA CELLULOSE

ÉTUDE DE LA CELLULOSE AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET DE SES RAPPORTS AVEC L'HISTOIRE NATURELLE ET LES USAGES INDUSTRIELS

Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.

(4e article.)

Groupe B. — Ces celluloses diffèrent du groupe précédent : 1° par leur composition centésimale, la proportion d'oxygène étant plus élevée ; 2° par la présence de groupes CO actifs ; 3° dans certains cas, par la présence du groupe OCH^3.

Les caractères généraux de ce groupe sont ceux des *oxycelluloses*. On a récemment montré que ces produits d'oxydation des celluloses normales possèdent la propriété de fournir du *furfural* par l'action hydrolytique acide (HCl). On élève le rendement de cette aldéhyde dans certains cas par le traitement préalable par un réactif préparé en saturant de l'acide sulfurique de densité 1,55 par HCl gazeux. Les oxycelluloses se dissolvent dans ce réactif, puis, quand on dilue avec HCl de D = 1,06 et distille, on obtient des rendements maximums de furfural qui sont une mesure de la quantité d'oxygène en excès sur la formule $C^6H^{10}O^5$. Ces observations faites par les auteurs ont été confirmées par Tromp de Haas et Tollens (*Ann. de chim.*, 3286, 300).

Les celluloses de cette classe sont plus répandues dans le règne végétal que celles du type du coton ; d'après des observations récentes, elles semblent constituer la masse principale des tissus fondamentaux des plantes à fleurs où elles existent en mélange intime ou en combinaison avec d'autres groupes qui s'en rapprochent plus ou moins par leurs propriétés générales. Il semble que les recherches se soient bornées à l'étude des celluloses fibreuses, plus spécialement à celles dont l'usage industriel est le plus répandu. Il serait temps, cependant, qu'une étude systématique établisse, au moins, une classification préliminaire des celluloses « cellulaires », d'après leur constitution chimique. La constitution, dans ses relations avec les fonctions physiologiques, est un sujet de recherche des plus attrayants ; et c'est dans la cellule de la plante où les opérations synthétiques prédominent, qu'il faut chercher les fondations d'une « nouvelle chimie », que l'on peut définir succinctement comme la relation de la matière à la vie.

Il faut noter que la différence de composition empirique entre beaucoup de ces celluloses et le coton est très faible. D'autre part, il semble exister des différences de constitution plus importantes.

Ainsi, la cellulose du bois de pin dissoute dans l'acide sulfurique, diluée, puis bouillie, ne donne que de très faibles proportions de carbohydrates cristallisables (comme le dextrose) quand on essaye de les isoler (Lindsey et Tollens, *Lieb. Ann.*, 267, 370).

La recherche s'est arrêtée devant ce résultat négatif. Il serait cependant intéressant d'isoler les produits formés dans la réaction avec l'acide sulfurique concentré et de les caractériser au moins d'une manière générale. Jusqu'à ce que cela soit fait, ou qu'une autre méthode de résolution immédiate ait été étudiée en détail, nous pouvons seulement dire que la constitution de ces celluloses diffère radicalement de celle de la cellulose type.

On trouvera un aperçu des dernières recherches sur ces « celluloses » dans le *Berl. Ber.*, 1893, et à un point de vue spécial, *Ibid.*, 1894, et *J. chem. Soc.*, 1894 (C. Smith).

Parmi les oxycelluloses de ce groupe, les suivantes ont été plus particulièrement étudiées.

1° *Celluloses des bois et tissus ligneux en général.* — Les tissus ligneux sont formés de celluloses composées que nous décrirons plus loin (lignocelluloses), et dont on peut isoler les celluloses par certains traitements, tous dépendant de l'activité relative des composés non cellulosiques qui, combinés avec les celluloses, forment la cellulose composée, lignocellulose ou substance du bois. Ces constituants non cellulosiques s'attaquent facilement et se convertissent en dérivés solubles ; et différents procédés industriels pour préparer les celluloses (pâte à papier) avec les matières brutes de cette classe se basent sur la transformation directe de ces constituants en ces composés solubles.

Les celluloses isolées présentent les propriétés générales suivantes (*Berl. Ber.*, **27**, 1061) :

Composition élémentaire $\begin{cases} C & 42{,}8\text{-}43{,}8\ \% \\ H & 5{,}6\text{-}\ 5{,}9\ \% \end{cases}$. *Rendement en furfural* par dissolution et hydrolyse (HCl), 2-6 %. Les *réactions* avec les sels de phénylhydrazine et la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux indiquent la présence de groupes CO actifs. Ces celluloses sont nécessairement moins résistantes à l'oxydation et à l'hydrolyse, mais toutes leurs autres propriétés sont conformes à celles de la cellulose normale du coton. Une recherche soignée de Smionsen pour déterminer la quantité maximum de sucres fermentescibles que peut donner la cellulose au « sulfite », a montré que ce maximum était atteint en traitant avec six fois son poids d'acide sulfurique à 0,5 % pendant 1 h. 1/2 sous la pression de 10 atm. Le rendement en sucre, calculé d'après la réduction cuprique, était de 4 % du poids de la cellulose et le sucre donnait 75 % de la quantité théorique d'alcool par fermentation au moyen de levure en solution neutre.

2° *Cellulose de la paille des céréales, de l'alfa, sparte, etc.* — Ces celluloses s'isolent de la tige mûre du chaume par digestion avec une lessive alcaline à température élevée. Elles sont aussi d'une importance industrielle considérable ; elles s'emploient en effet pour la confec-

Digitized by Google

tion de la plus grande part des papiers à écrire et à imprimer les moins chers.

Une étude récente a montré que ces celluloses se différencient nettement de la cellulose normale, et sont, de fait, des oxycelluloses prononcées. Les différences caractéristiques sont :

Composition finale après traitement à l'acide fluorhydrique pour déplacer les cendres à base de silice,

	Cellulose de la paille d'avoine.		Cellulose du sparte.	
	(1).	(2).	(1).	(2).
C.....	42,4	42,4	41,78	41,02
H.....	5,8	5,8	5,42	5,82

Rendement en furfurol par dissolution et hydrolyse (HCl) :

Cellulose de paille d'avoine.	Cellulose du sparte.
12,5	12,2

Réactions. — En outre de celles que donnent la liqueur de Fehling, les sels de phénylhydrazine, la fuchsine-acide sulfureux, indiquant la présence de groupes CO actifs, ces celluloses donnent, par ébullition avec les solutions des sels d'aniline, une coloration rose rouge caractéristique. Cette réaction sert à identifier leur présence dans les papiers et l'on peut déduire le pourcentage approximatif d'après l'intensité de la coloration. Ces celluloses s'acétylent directement quand on les chauffe avec de l'anhydride acétique bouillant, un groupe OH de l'unité de cellulose [C^6] réagissant dans ces conditions. L'acétate formé traité par l'acide chlorhydrique donne autant de furfural que la cellulose primitive.

On a aussi établi les points suivants, relatifs à l'oxydation et la désoxydation de ces oxycelluloses.

Elles s'oxydent graduellement à l'air sec, à la température du bain-marie, en se décolorant, le rendement en furfural, par l'hydrolyse, allant en augmentant. D'autre part, elles se désoxydent par les agents réducteurs neutres et alcalins.

Ainsi, après un contact prolongé avec les solutions d'hyposulfite de sodium et de zinc, préparé par l'action du zinc en poussière sur le bisulfite de sodium, le rendement en furfural — qui est une mesure du degré d'oxydation — était réduit, dans le cas de la cellulose de l'alfa, de 12,6 à 8-9 %.

Une désoxydation plus avancée résulte de la dissolution de ces oxycelluloses comme thiocarbonates, suivie de la régénération de la cellulose en chauffant les solutions à 80-100°. La cellulose régénérée est voisine de la cellulose normale ; elle ne donne que 2 % de furfural à l'hydrolyse. Il faut cependant remarquer que la cellulose de l'alfa, en commun avec toutes les celluloses de ce groupe, s'hydrolyse partiellement dans ce traitement, en dérivés solubles, la cellulose régénérée ne formant que 80 % du poids de la cellulose dissoute. Les portions solubles donnent du furfural par hydrolyse, la quantité s'élevant (dans une expérience typique) à 4 % de la quantité primitive.

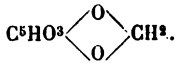
Les celluloses de ce groupe se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré pour donner des solutions fortement colorées. Par dilution et ébullition, elles se transforment en carbohydrates de carbone de bas poids moléculaires; il semble se former toujours du dextrose, et dans quelques cas aussi du mannose ; mais jusqu'ici on n'a pu obtenir que de très petites quantités de ces carbo-hydrates.

Les auteurs ont fait de longues recherches sur les celluloses des céréales, avec l'intention d'établir : 1° la constitution des substances qui fournissent du furfural ; 2° la relation de ces groupes avec le procédé d'assimilation de la plante.

Nous pouvons citer les faits suivants :

a) La proportion des groupes cédant du furfural (groupes furfuroïdes) n'est pas altérée par l'hydrolyse alcaline. D'autre part, les pentosanes se dissolvent et s'hydrolysent aisément dans les solutions alcalines ; *b*) les groupes furfuroïdes sont hydrolysés et dissous par différents procédés acides ; et les solutions possèdent des propriétés différentes de celles des pentoses ; leur caractéristique la plus importante est de pouvoir fermenter par la levure pour donner de l'alcool. Les fermentations observées jusqu'ici ne sont pourtant que partielles. De plus, les réactions de ces furfuroïdes complètement hydrolysés diffèrent de celles des pentoses, et leur pouvoir réducteur (CaO) est plus élevé. Les solutions de ces corps obtenues dans certaines conditions s'oxydent par l'eau oxygénée à 60° en libérant de l'anhydride carbonique.

Cette réaction indique la présence d'un résidu méthylénique. Elles donnent aussi avec la phénylhydrazine les pentosazones (xylosazone). Il est donc évident que si ces composés ne sont pas des pentoses, qu'ils en sont très voisins; ainsi les constituants des celluloses dont il s'agit pourraient être des éthers méthyléniques, la forme complexe ou cellulosique d'une formolpentose.



2° Quant au procédé d'assimilation, il faut noter que les pentoses ne se rencontrent pas dans les sucs des plantes, ou que du moins leur proportion n'est en rien comparable à celle des hexoses. C'est ce qui a fait conclure que les pentoses se forment dans les plantes par transformation des hexoses. Les recherches des auteurs ont montré que si ces changements avaient lieu, ils sont probablement d'un ordre inférieur et que les conditions extérieures étaient sans influence.

Les faits cependant s'accordent avec l'hypothèse d'un simple procédé de transposition mo-

Digitized by Google

léculaire d'un hexose en un éther méthylénique d'un pentose (*J. Chem. Soc.*, 1896, 804; 1897, 1001).

Groupe C. — Il comprend la classe hétérogène des celluloses non fibreuses définies comme peu résistantes à l'hydrolyse et facilement dissoutes par ébullition avec les acides dilués, et comme étant aussi plus ou moins facilement solubles dans les solutions alcalines étendues. Ce groupe n'a été que peu étudié et par conséquent on ne peut le caractériser que d'une manière générale. Les études physiologiques ont montré à côté des celluloses fibreuses un certain nombre de celluloses cellulaires qui se décomposent (s'hydrolysent) facilement par l'action d'enzymes au sein de la plante même, soit comme un incident normal ou anormal de la croissance. Ainsi, dans la germination des graines amylacées, les parois (de cellulose) des cellules contenant l'amidon sont dissoutes comme attaque préliminaire des granules d'amidon pour servir à la nutrition de l'embryon. Dans une étude approfondie sur la germination de l'orge, Brown et Morris ont élucidé ce point; voici leur conclusion : la dissolution de la paroi de la cellule *précède* invariablement celle du contenu de la cellule lors de la disparition de l'endosperme; c'est là un fait physiologique de la plus haute importance, bien qu'il ait souvent passé inaperçu.

Une dissolution semblable, mais anormale, des parois de cellule a lieu lors de l'attaque des tissus par des organes parasites.

Ces procédés sont bien connus des physiologistes, qui cependant considèrent les termes de paroi de cellule et de cellulose comme identiques. La différenciation des substances comprenant les parois des cellules est d'autre part un champ tout nouveau pour l'étude; mais bien que la recherche n'ait pas été bien loin, les résultats sont suffisants pour montrer que les celluloses de cet ordre sont très variées. Les variations déjà reconnues sont : 1° celles des carbohydrates formés par hydrolyse, et 2° celles de condensations moléculaires. Nous avons déjà vu que les celluloses du groupe du coton (*a*) fournissent du dextrose comme produit final de l'hydrolyse; celles du groupe *b*) donnent, à côté du dextrose, du mannose et probablement d'autres corps; le groupe dont nous nous occupons fournit en outre du galactose et deux pentoses : le xylose et l'arabinose. Pour plus de clarté, donnons quelques exemples. Ainsi le *galactose* a été obtenu parmi les produits de l'hydrolyse des parois de cellules des graines des *Lupinus luteus*, *Soja hispida*, *Coffea arabica*, *Pisum sativum*, *Cocos nucifera*, *Phænix dactylifera*, etc. Le *mannose* s'obtient relativement en grande quantité avec la noix d'ivoire végétal (corrozo) et un grand nombre d'autres graines; et les *pentoses* avec les semences des céréales et des plantes légumineuses. Il paraît donc qu'un grand nombre de constituants des plantes que les physiologistes ont classé comme cellulose n'ont guère plus de droit à ce titre que n'en a l'amidon.

Cependant, les ressemblances extérieures comptent pour quelque chose, tout au moins dans les commencements de classification, et il peut être commode de grouper avec les celluloses les substances du type que nous considérons ; mais nous préférerions qu'on leur appliquât le nom de PSEUDO-CELLULOSES ou HÉMICELLULOSES — comme l'a proposé E. Schultze.

Notre groupe *c*) de pseudo-celluloses peut donc être défini : substances ressemblant beaucoup en apparence aux vraies celluloses, mais facilement décomposées en carbo-hydrates simples par l'action hydrolytique d'enzymes ou d'acides et d'alcalis dilués.

Les *celluloses des champignons* viennent d'être l'objet de recherches par Gibson (*Bull. Soc. Chim.*[3], **11**, 1109), Hoppe-Seyler (*Berl. Ber.*, **27**, 3329) et Winterstein (*Berl. Ber.*, **27**, 3113). Il semble d'après ces recherches que les tissus permanents des champignons supérieurs se composent principalement d'une substance azotée, la mycosine $C^{14}H^{28}N^2O^{10}$ (Gibson) de propriétés et de constitution très voisines de la chitine, car elle donne par l'hydrolyse acide (HCl) de la glucosamine comme produit principal. E. Fischer appelle l'attention sur ces groupes de composés comme fournissant sans doute une transition entre les hydrates de carbone et les protéides.

Les parois des cellules de l'organisme de la levure semblent être une hémicellulose d'après les recherches de Salkowski (*Berl. Ber.*, **27**, 3325). Isolée par un traitement par des solutions alcalines, elle ne contient que des résidus de constituants nitrogénés.

Chauffée avec de l'eau sous une pression de 2-3 atm., elle s'attaque fortement : la solution contient une substance dextrogyre ressemblant au glycogène; le résidu est un hydrate gélatineux (achroo-cellulose) qui, hydrolysé par les acides, donne du dextrose et du mannose.

Les celluloses des fungus ont été dans ces dernières années l'objet d'une étude spéciale de Gibson (*Bull. Soc. Chim.* [3], **11**, 1109), de Hoppe-Seyler (*Berl. Ber.*, **27**, 3329), de Winterstein (*Berl. Ber.*, **27**, 3113). D'après ces recherches, paraîtrait que les tissus permanents des fungus d'ordre supérieur se composent en grande partie d'une substance azotée, la « mycosine » $C^{14}H^{28}N^2O^{10}$ (Gibson) ayant avec la chitine une grande ressemblance au point de vue des propriétés et de la constitution, car elle donne naissance à la glucosamine comme produit principal de l'hydrolyse acide (HCl). E. Fischer appelle l'attention sur ce groupe de composés (*Berl. Ber.*, **19**, 1920), comme fournissant une transition entre les carbo-hydrates et les protéides.

La paroi cellulaire des organismes de la levure, d'après les recherches de Salkowski (*Berl. Ber.*, **27**, 3325), semble être une hémi-

Digitized by Google

cellulose. Isolée par un traitement avec les solutions alcalines, elle ne contient que des résidus de constituants nitrogénés. Chauffée avec l'eau à 2-3 atmosphères de pression de vapeur, elle est fortement attaquée, la solution contenant une substance dextrogyre ressemblant au glycogène: le résidu est un hydrate gélatineux (achroo-cellulose) donnant du dextrose et du mannose par l'hydrolyse au moyen des acides.

Celluloses animales.

La *tunicine* — composé de la même constitution empirique que la cellulose de coton à laquelle elle ressemble par un ensemble de propriétés et de réactions — a été isolée de l'enveloppe de l'ascidie et d'autres espèces invertébrées, par des traitements hydrolytiques. Des résidus résistant à ces traitements ont été étudiés par Schmidt (*Annalen*, **54**, 318), Berthelot (*Compt. Rend.*, **47**, 227), Löwig et Kölliger (*J. Pr. Chem.*, **93**, 439), Schafer (*Annalen*, **160**, 312) et plus récemment par Franchimont (*Compt. Rend.*, **89**, 755).

D'après les dernières recherches, le sucre obtenu comme produit final de l'hydrolyse serait identique au dextrose qui se forme avec les celluloses végétales. De ce fait et des réactions du produit qui diffèrent un peu de celles de la cellulose normale, Franchimont conclut que c'est une cellulose de constitution différente de la cellulose normale. La cellulose a été identifiée comme un constituant des protozoa. Les recherches de Halliburton sur un de ces organismes — *Ophrydium versatile* — ont montré que la matrice extérieure d'une colonie de ces protozoa à cils consistait principalement en une cellulose analogue à celle des *Tunicata* (*Q. J. Micr. Soc.*, **1885**, 445).

Ces observations dispersées indiquent que la configuration ou le type constitutionnel des celluloses n'est pas confiné à celles d'origine végétale. Il n'y a, naturellement, dans la nature des choses, aucune raison pour que le type soit limité au règne végétal. Il est même très possible que les fibres animales, et plus généralement les colloïdes du squelette animal, possèdent un noyau carbonique analogue à celui des celluloses. L'étude systématique de cette possibilité n'a pas, à notre connaissance, été essayée. On a suggéré — il est vrai, d'une manière bien vague — que le ver à soie transformait la cellulose des feuilles de mûrier en soie. Il est impossible de dire, *à priori*, le degré de transformation qu'effectue le procédé de digestion dans un organisme de cet ordre, mais une recherche physiologique approfondie éluciderait cette question. Il est clair que l'organisme animal ne construit pas dans le même sens que la cellule de la plante, et un sujet intéressant serait de rechercher comment les produits végétaux qui constituent la nourriture des animaux sont désorganisés par le procédé de la digestion; ou, en d'autres mots, jusqu'à quel point ces composés végétaux conservent-ils leur caractère constitutionnel en passant par la synthèse à l'état de produits animaux.

DEUXIÈME PARTIE

CELLULOSES COMPOSÉES.

En traitant des celluloses isolées, nous avons montré que les procédés qui servent à les isoler et à les purifier sont basés sur la réactivité relative des composés avec lesquels les celluloses sont combinées ou mélangées dans les produits bruts ou naturels de la vie végétative. Ces formes naturelles de la cellulose sont, bien entendu, très nombreuses, et quand on se reporte à l'infinie variété du monde végétal, et à la différenciation sans bornes de la forme et de la substance des tissus des plantes, on est tenté de croire que la classification chimique de ces produits devra présenter des complications peu communes.

L'étude de la question a montré cependant, et continue de montrer, que cette grande diversité de substance, telle qu'elle nous est révélée par l'analyse immédiate, repose en réalité sur une base chimique relativement simple. Les composés qui constituent le tissu fondamental des plantes peuvent être classés, en effet, d'une manière générale suivant les trois grands types de différenciation de la paroi cellulaire, depuis longtemps reconnus par les physiologistes, à savoir la *lignification*, la *subérisation* et la *conversion* en *mucilage*. C'est-à-dire qu'en outre de la cellulose proprement dite des hémi ou pseudo-celluloses — qui peuvent être définies comme des polyanhydrides des carbohydrates, des kétoses et des aldoses normaux — il y a trois grands types de celluloses composées, dans lesquelles les celluloses, ainsi définies, existent en combinaison avec un autre groupe, comme suit :

Lignocelluloses. — Substance de cellules et de fibres lignifiées, notamment les bois — dont le constituant non cellulosique caractéristique est un dérivé R. hexène.

Pectocelluloses et mucocelluloses. — Comprenant un grand nombre de composés provenant des tissus végétaux, et dont les constituants non cellulosiques sont des formes colloïdales des carbo-hydrates ou de leurs très proches dérivés, facilement convertis par des traitements hydrolytiques en dérivés solubles de poids moléculaire inférieur et appartenant à la série des composés pectiques ou hexoses.

Adipocelluloses et cutocelluloses. — Substance des tissus cuticulaires et subérisés dans lesquels la cellulose est associé à des corps gras et cireux de poids moléculaire élevé.

L'étude détaillée de ces groupes entraînerait à un examen du règne végétal tout entier, dont d'ailleurs une très petite section seulement a été

Digitized by Google

l'objet d'une investigation systématique. Il est vrai qu'un nombre immense d'analyses immédiates de produits végétaux a été publié; mais les méthodes analytiques adoptées ont été de l'ordre empirique et leurs résultats indiqués par des expressions telles que: fibre brute, matières extractives non azotées, ne peuvent être regardés comme « systématiques » au point de vue de la diagnose constitutionnelle. Nous nous bornerons donc à un exposé des membres typiques des groupes ci-dessus et de ceux qui ont été étudiés par des méthodes moléculaires et non simplement statistiques.

Frémy a proposé (*Compt. Rend.*, **83**, 1136) un système de différenciation et de classification chimique des constituants du tissu végétal que nous allons brièvement indiquer, quoiqu'il ait été accueilli avec peu de faveur, et qu'il ait été, en somme, généralement rejeté par les critiques qui ont traité ce sujet.

La classification embrasse : *a*) les celluloses, y compris la paracellulose et la métacellulose, en outre de la cellulose normale; *b*) la vasculose; *c*) la cutose; *d*) la pectose et les composés pectiques; et *e*) les corps azotés.

Les celluloses (*a*) sont différenciées par le traitement avec le réactif cupro-ammoniacal; la cellulose se dissout directement; la paracellulose (épiderme des feuilles, etc.) se dissout après ébullition avec les acides hydrolysants; la métacellulose (se trouvant surtout parmi les lichens) reste insoluble après le traitement acide.

La *vasculose* est insoluble dans le cupro-ammonium; elle se dissout aisément quand on la chauffe à une température élevée avec les solutions des alcalis. Elle est attaquée par tous les agents d'oxydation. Elle peut être attaquée sélectivement par l'acide azotique dilué. La vasculose, suivant Frémy, se trouve en abondance dans les bois durs, les concrétions dures des poires, etc. Elle paraît être identique avec la lignocellulose de ce travail; la non-solubilité dans le cupro-ammonium étant fort douteuse.

La *cutose* est la substance de la membrane transparente cuticulaire des feuilles. Elle a été de nouveau étudiée par Frémy, et les résultats de ces recherches subséquentes se trouveront plus loin.

La *pectose* et les *constituants pectiques* ont été aussi étudiés ultérieurement par Frémy et ses résultats seront relatés quand nous traiterons des pectocelluloses.

En somme, les grands traits de cette classification sont adoptés dans notre étude; probablement parce que, et en tant qu'ils ont un caractère physiologique. Au point de vue chimique, elle a peu de valeur, car elle repose en grande partie sur l'action des agents hydrolytiques. Le travail expérimental de Frémy, d'autre part, a une certaine valeur empirique en dehors des conclusions qu'il en a tirées, mais comme il ne contribue pas à la solution des problèmes constitutionnels, il ne sera pas reproduit ici. Un exposé détaillé de ces recherches se trouve dans les *Ann. agron.*, **9**, 529.

Des trois groupes de celluloses composées, les lignocelluloses occupent le premier rang par leur importance. Non seulement elles sont de beaucoup les plus largement distribuées mais elles ont au point de vue physiologique, et spécialement au point de vue chimique, une signification qui désigne ce groupe comme l'arène de quelques-uns des procédés les plus intéressants que présente l'activité synthétique si féconde de la cellule végétale.

De ces lignocelluloses, il y a deux types bien définis: 1° la fibre « bast » de l'espèce *Corchorus*, espèce connue dans le commerce sous le nom de *jute*: 2° les bois, c'est-à-dire les tissus lignifiés des tiges « perennial ». La première, étant un tissu simple et le résultat d'une année de croissance, est un sujet qui se prête bien mieux à l'étude de la chimie générale de la lignification que les bois, qui sont, on le comprend, des structures complexes et sujettes à des modifications continuelles par le laps du temps, suivant les nécessités variables de la plante. C'est pour cette raison, entre autres, que la fibre du jute a été plus complètement étudiée que les bois. Nous allons donc reproduire, avec quelque détail, les résultats de ces études, et, pour simplifier le traitement du sujet, nous commencerons par un court exposé de la théorie de la substance fibreuse; puis nous nous étendrons plus longuement sur les méthodes qui ont conduit aux conclusions théoriques, et en suivant de près l'ordre dans lequel les celluloses proprement dites ont été décrites.

LIGNOCELLULOSES.

Fibre du jute. — La substance de la fibre du jute diffère d'une manière frappante par sa composition et par ses réactions des celluloses. Avec son rapport $\frac{C.H}{O}$ plus élevé, à savoir $\frac{C\ 46\text{-}47\ ;\ H\ 6{,}1\text{-}5{,}8}{O\ 47{,}9\text{-}47{,}2}$ viennent s'associer les caractères d'un composé non saturé, c'est-à-dire qu'elle contient des groupements C = C, lesquels sont localisés en anneaux à C^6. De plus, ces anneaux sont de caractère kétonique ou quinonique (contenant un groupe CO) et paraissent être reliés, au moyen de O, en molécules complexes de la grandeur de C^{18}. Ils se combinent aisément avec le chlore en présence de l'eau, et les chlorures quinoniques qui en résultent sont des corps doués de propriétés et de réactions définies.

Un deuxième constituant caractéristique de cette substance de la fibre, c'est un composé complexe pouvant donner naissance au furfurol, qui paraît être un dérivé de l'oxycellulose, un polyanhydride passant par l'hydratation en une oxycellulose de type ordinaire.

Le troisième constituant principal est la cellulose de la fibre qui ne peut être isolée que par des traitements chimiques s'attaquant de préférence à la partie non cellulosique qui embrasse les deux constituants déjà décrits. Les réactifs qu'on peut employer dans ce but sont principalement les halogènes, les dérivés non cellulosiques substitués étant écartés par la dissolution en présence des alcalis. La cellulose

Digitized by Google

ainsi isolée n'est pas homogène. mais se compose d'une cellulose plus résistante ou d'une cellulose moins résistante β, c'est-à-dire plus ou moins résistante, aux oxydants et aux agents hydrolytiques. Aussi, par d'autres réactions dans lesquelles les conditions d'oxydation et d'hydrolyse sont plus énergiques, la β-cellulose est convertie en dérivés solubles. Telles sont les digestions avec l'acide nitrique étendu ; avec les permanganates en présence d'un excès d'alcali ; avec des solutions de bisulfites à des températures élevées. Cette β-cellulose est caractérisée par la présence de groupes $O.CH^3$. L'α-cellulose est une oxycellulose.

Restent à indiquer certains caractères secondaires à la partie non cellulosique de la substance de la fibre.

Ce sont : 1° La présence des groupes OCH^3 en plus grande proportion que dans la β-cellulose ; 2° la présence d'un résidu CH^3CO, qui se sépare à l'état d'acide acétique sous l'influence de différents traitements hydrolytiques de la substance de la fibre, et qui est probablement uni, sous forme de chaîne latérale, avec les groupes R. hexène ; 3° la présence d'un corps donnant les réactions caractéristiques des pentaglucoses. Les pentosanes peuvent, en effet, s'obtenir en petite quantité comme produits de l'hydrolyse alcalin de la substance de la fibre, et on pourrait en conclure de ce fait que le constituant donnant naissance au furfurol de la partie non cellulosique possède la configuration d'une pentose, mais les preuves ne sont pas encore de nature à fournir une solution définitive de la question.

Tels sont les points principaux constitutionnels qui distinguent les lignocelluloses des celluloses proprement dites. C'est une coutume assez générale de décrire les composés cellulosiques de cette classe comme des *mélanges* de cellulose et de non-cellulose, cette dernière étant d'ordinaire désignée comme matières incrustantes ou plus spécialement, et par égard à son individualité bien définie, comme « lignine ».

On verra que cette manière de voir ne s'accorde pas avec les résultats d'une étude systématique de cette substance en particulier, ni des celluloses lignifiées en général. On verra qu'elles sont très uniformes en composition ; la cellulose et la non-cellulose sont en combinaison intime, résistant à un traitement hydrolytique sévère ; et dans un grand nombre de réactions les propriétés typiques des celluloses sont conservées. Nous employons donc le substantif cellulose pour les décrire avec l'adjectif ou préfixe qualificatif. Là où nous aurons à parler du complexe non cellulosique, nous emploierons le terme « lignone » pour rappeler ses caractères kétoniques.

Nous résumons cette esquisse des traits constitutionnels de la substance de la fibre de jute dans le diagramme suivant :

Lignocellulose.			
Cellulose.		*Lignone* (non-cellulose).	
Cellulose α Contient des groupes oxydes.	*Cellulose β* Contient des groupes $O.CH^3$.	*Complexe donnant le furfurol.*	*Groupe kéto- R. hexène.*
		et les constituants secondaires :	
		Groupes $O.CH^3$.	Résidu $CH^3.CO$

Avec cet aperçu général préliminaire dans la mémoire, on saisira mieux le traitement expérimental du sujet dans ses rapports avec le problème constitutionnel.

Méthode de dosage quantitative des groupes constituants. — Les groupes ci-dessus décrits peuvent être regardés comme les constituants immédiats des substances de la fibre, et l'on peut les doser quantitativement par des méthodes de résolution qu'il est nécessaire de décrire avec quelque détail.

Cellulose. — 1° *Méthode de chloruration.* — Pour l'élimination de la non-cellulose par conversion en dérivés solubles, plusieurs méthodes se présentent. Une seule donne un maximum de rendement en cellulose, par la raison qu'elle est basée sur une réaction bien définie du groupe lignone, et pouvant être réglée avec une exactitude parfaite. Ce groupe, ou plutôt son constituant R. hexène, réagit avec le chlore gazeux en présence de l'eau, pour former un chlorure quinonique, sans toutefois affecter son union avec le complexe furfurolique. Lorsqu'on traite la fibre chlorurée par une solution de sulfite de sodium, le chlorure lignonique se dissout et se convertit en même temps en une brillante matière colorante *fuchsinée.*

Le résidu non dissous (75-80 °/₀) est la cellulose de la fibre. On opère de la façon suivante :

a) On fait bouillir pendant 30 minutes environ 5 grammes de la fibre — pesés après dessiccation à 100° — avec une solution étendue d'hydrate de soude (1 °/₀ NaOH) dont on maintient le volume constant par l'addition de l'eau. On lave bien la fibre sur un filtre de toile ou de gaze métallique, on l'exprime pour enlever l'excès d'eau, on l'effiloche et on la place dans un vase en verre dans lequel *b*) on fait passer lentement un courant de chlore lavé. Une réaction rapide a lieu et la fibre change de couleur en passant du brun à un vif jaune doré. Afin de s'assurer de la conversion complète du lignone, il est nécessaire de laisser la fibre pendant quelque temps (30 à 60 minutes) dans l'atmosphère du chlore gazeux ; *c*) la fibre chlorurée est enlevée, lavée une ou deux fois avec l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique, et placée dans une solution à 2 °/₀ de sulfate de sodium ; la solution est portée graduellement à l'ébullition, une petite quantité de soude caustique est ajoutée (0,2 °/₀ NaOH calculée sur la solution), et l'ébullition continuée pendant 5 minutes ; *d*) la cellulose est jetée sur un filtre de toile et lavée à l'eau chaude. On la trouvera

Digitized by Google

presque pure, c'est-à-dire blanche; mais pour enlever les dernières traces de la non-cellulose, on peut la blanchir par l'immersion dans une solution faible d'hypochlorite (0,1 °/₀ NaOCl), pendant quelques minutes; on la traite avec une solution étendue de permanganate (0,1 °/₀ $KMnO^4$). On lave bien après ces solutions oxydantes, on traite par l'acide sulfureux sur le filtre, on lave de nouveau à l'eau, on exprime, on sèche et on pèse.

Les dosages de cellulose par cette méthode donnent ce qu'on peut regarder comme le rendement maximum ; les autres méthodes attaquent plus ou moins la β-cellulose, donnant naissance à des produits qui se dissolvent et sont perdus.

Nous les indiquerons brièvement.

2° *Eau de brome* (Hugo Müller). — Cet halogène, à l'état de solution, ne parvient pas à saturer le groupe R. hexène en une seule opération ; de là la nécessité de répéter une, deux et même trois fois, le traitement alterné avec l'eau de brome à froid et la solution alcaline bouillante. Le rendement en cellulose est de 2-5 °/₀ en moins, et le procédé est long et ennuyeux.

La différence du rendement est due à l'oxydation et à l'hydrolyse simultanée de la β-cellulose.

Les dosages suivants se rapportent à ce sujet. Un échantillon de jute donna les pourcentages suivants de cellulose par l'emploi de différentes méthodes de traitement.

1° 73-74 °/₀. Eau de brome (à froid) et solutions bouillantes ammoniacales alternativement jusqu'à pureté complète.

2° 74-75 °/₀. Chloruration aux températures ordinaires suivie de l'hydrolyse alcaline.

3° 80,9, 80,8, 79,9, 82, 81,3, 84,5 dans diverses expériences dans lesquelles le traitement a été varié comme suit : *a*) chloruration à 0-8°; *b*) suivie par la digestion dans l'acide sulfureux dilué à 0-5°; *c*) hydrolyse avec la solution de sulfite de sodium d'abord froide, puis portée à l'ébullition.

Ces résultats paraissent démontrer qu'en excluant les conditions oxydantes et en graduant l'hydrolyse du dérivé chloruré, il se sépare une portion considérable sous la forme de cellulose fibreuse, laquelle sous des conditions moins favorables est transformée par l'hydrolyse en dérivés solubles.

3° *Acide nitrique et chlorate de potassium* (Schulze). — Cette méthode consiste en une digestion prolongée (10 à 14 jours) de la substance de la fibre, aux températures ordinaires avec l'acide nitrique de densité 1,10 contenant du chlorate de potassium (0,5 à 0,8 °/₀ du poids de la fibre) préalablement dissous dans l'acide. Le lignone est attaqué conjointement par les oxydes de l'azote et du chlore, et converti en grande partie en dérivés solubles dans la solution acide. La β-cellulose aussi est fortement attaquée (oxydée) et l'action s'étend même à l'α-cellulose plus résistante. Les résidus du lignone sont éliminés par l'ébullition de la fibre lavée dans l'ammoniaque diluée.

Ce procédé a été fort employé dans les recherches sur les lignocelluloses ; mais les résultats, tant au point de vue du rendement de la cellulose que de sa composition, sont, on le comprend facilement, de peu de valeur.

4° *Acide nitrique étendu à 50-80° C.* — Quand on fait digérer la fibre avec l'acide nitrique (5 à 10 °/₀ HNO^3) à 60°, le lignone se convertit entièrement en dérivés solubles ; la β-cellulose est également hydrolysée et dissoute ; le résidu de ce traitement étant l'α-cellulose plus résistante.

L'action entre le lignone et l'acide a une certaine valeur dans la question de la constitution des groupes non cellulosiques et sera discutée plus tard à ce point de vue.

Comme procédé d'isolation de la cellulose, la réaction est conduite de la façon suivante :

La fibre pesée est placée dans une fiole et couverte de trois fois son poids d'un acide nitrique à 10 °/₀. On chauffe pendant quelques heures à 60° C. jusqu'à ce que la fibre ait pris une couleur jaune-citron pâle, la solution elle-même étant d'un jaune vif. Après avoir écarté, par le lavage, les produits acides secondaires, on fait bouillir le résidu cellulosique avec une solution de sulfite de sodium qui enlève les dernières traces des dérivés du lignone. On peut alors la laver sur un filtre de toile, l'exprimer, la sécher et la peser. Les rendements en cellulose par cette méthode sont de 63 à 65 °/₀ de la fibre.

5° *Procédés au sulfite et au bisulfite.* — Par la digestion avec des solutions des sulfites alcalins ou des bisulfites alcalins terreux, à haute température, les groupes lignoniques sont attaqués et dissous, cette solution étant le résultat d'une réaction spécifique qui sera discutée plus tard dans ses rapports avec la constitution de la molécule du lignone.

Comme procédé de dosage, la réaction peut s'exécuter de la manière suivante :

Sulfite neutre. — La fibre est scellée avec cinq fois son poids d'une solution à 6 °/₀ de sulfite de sodium (Na^2SO^3. $7H^2O$).

Bisulfite de calcium ou de magnésium. — La fibre est chauffée avec cinq fois son poids de solution de bisulfite contenant 3 °/₀ de SO^2 total.

La digestion s'exécute à haute température, soit dans des tubes de verre, soit dans des autoclaves métalliques, suivant les circonstances du laboratoire. Dans ce dernier cas, on peut employer des appareils de fer avec le sulfite neutre, mais, pour empêcher toute action sur le métal, la solution doit contenir du carbonate de sodium (1/6 du poids du sulfite).

Pour le traitement au bisulfite, il faut employer un digesteur doublé de plomb. Le maximum de température nécessaire pour le sulfite neutre est de 180° et de 160° pour le bisulfite.

On élève peu à peu la température au maximum et on l'y maintient pendant 2 à 3 heures,

Digitized by Google

la durée totale de digestion nécessaire étant de 6 à 8 heures. Au bout de ce temps, on laisse refroidir, on jette le contenu des vases sur un filtre de toile, on lave complètement le résidu cellulosique avec de l'eau chaude, et on le purifie finalement par un traitement à l'hypochlorite (0,5 % NaOCl) ou le permanganate dilué. Après avoir enlevé par le lavage la solution oxydante, on traite la cellulose par l'acide sulfureux, on lave avec soin, on exprime, on sèche et on pèse.

Les rendements de cellulose sont de 60 à 65 %, la β-cellulose étant également hydrolysée et dissoute par ce traitement.

Complexe donnant naissance au furfurol (1). — Il n'a pas été possible jusqu'ici d'isoler ce constituant de la substance de la fibre; nous devons donc nous contenter pour le moment de méthodes indirectes pour arriver à sa constitution et à ses rapports quantitatifs avec la molécule de la lignocellulose. Les profondes recherches de Tollens et de ses élèves ont établi que la condensation ayant pour résultat la formation du furfurol, de ces carbo-hydrates qui, par leur constitution ou leur configuration, fournissent aisément ce produit spécial de déshydratation, peut être si bien réglée que le rendement en aldéhyde (furfurol) peut être regardé comme constant et par conséquent comme une mesure exacte de la molécule originelle. La méthode générale de conversion consiste à faire bouillir la substance avec l'acide chlorhydrique de densité 1,06 (12 % HCl). Pour le dosage du furfurol résultant, plusieurs méthodes ont été proposées et mises en pratique; celle qui a survécu consiste à convertir l'aldéhyde en son hydrazone, dont on détermine le poids.

Une étude approfondie des faits qui ont déterminé ce choix et en même temps un exposé détaillé des méthodes de la conversion du carbohydrate en aldéhyde correspondant aussi bien que de son dosage, se trouve dans un récent mémoire de Flint et Tollens (*Landw. Vers. Stat.*, **42**, 381-407) qu'on fera bien de lire avec le plus grand soin.

Le procédé peut être esquissé de la manière suivante :

a) On place la fibre pesée (5 gr.) dans une fiole. On la couvre avec 100 c. c. d'acide chlorhydrique de densité 1,06. La fiole est munie d'un bouchon de caoutchouc à deux trous portant : 1° la connexion avec le condensateur, le tube recourbé d'usage, et 2° la tubulure d'un entonnoir séparateur bouché à l'émeri. On chauffe la fiole de préférence dans un bain d'huile ou de métal fusible, de manière que la vitesse de sa distillation soit d'environ 2 c. c. à la minute. On recueille le liquide qui distille par portions d'environ 30 c. c. et chaque fois qu'on prélève cette quantité on laisse couler une quantité correspondante d'acide par l'entonnoir. On continue la distillation jusqu'à ce qu'une goutte du liquide qui distille cesse de donner la réaction bien connue de l'aldéhyde (coloration rose rougeâtre avec l'acétate d'aniline en présence de l'acide acétique).

b) *Conversion en hydrazone.* — Pour s'assurer des résultats constants, il est important d'adopter des conditions constantes. On neutralise l'acide chlorhydrique avec le carbonate de sodium en petit excès, puis on acidifie la solution au moyen de l'acide acétique. On étend le liquide distillé jusqu'à un volume constant, et comme il est nécessaire de maintenir la teneur du chlorure de sodium à peu près constante, on se sert, pour combler le déficit, d'une solution de chlorure de sodium de concentration correspondante.

La solution de phénylhydrazine se compose de 12 gr. de base, 7,5 gr. d'acide acétique cristallisable, et assez d'eau pour faire 100 gr. de solution.

La formation de l'hydrazone a lieu suivant la réaction

$$C^5H^4O^2 + Ph.N^2H^3 = C^5H^4ON^2HPh + H^2O$$

et dans toute série de déterminations avec la même substance, la quantité de phénylhydrazine qu'il faut ajouter est donc approximativement connue d'avance. La quantité est contrôlée en essayant la solution au moyen de l'acétate d'aniline, des gouttes de la solution étant placées sur du papier à filtrer humecté par le réactif. On met de côté la solution pour la séparation de l'hydrazone qui est favorisée considérablement par une vigoureuse agitation. On recueille l'hydrazone sur un tube à filtrer, muni d'une plaque perforée de platine ou de porcelaine sur laquelle on pose un rond de papier à filtrer, la filtration et le lavage du précipité étant accélérés par l'emploi d'une trompe.

On met à sécher le tube avec son contenu, préférablement dans le vide à 60-70° C. ou dans un courant lent d'air sec à la même température. Alors on le pèse, et comme il a été pesé avec le papier à filtrer avant l'expérience, la différence de poids donne le poids de l'hydrazone obtenu. Au moyen de ce chiffre, on calcule comme ci-dessous le poids de l'hydrazone.

Furfural = (hydrazone × 0,538). Le facteur 0,538 est une moyenne déduite d'une longue série de déterminations expérimentales. Les différences entre les résultats obtenus et les nombres théoriques sont dues à la solubilité variable de l'hydrazone dans des solutions de concentration variable. Pour arriver à une approximation plus exacte, il faut choisir le facteur suivant les conditions exactement observées de sa précipitation, la valeur correspondante déterminée par Flint et Tollens (*loc. cit.*) étant employée pour déduire la proportion de l'aldéhyde de celle de l'hydrazone.

(1) Au lieu de la désignation complexe ou carbo-hydrate donnant le furfural, on peut pour abréger adopter le mot *furfurose* ou *furfurosane* suivant la nomenclature moderne de ce groupe.

Digitized by Google

Dans le cas des lignocelluloses, il ne nous est pas possible de calculer les résultats jusqu'à leur expression finale, c'est-à-dire le poids de la substance primitive dont le furfural a été obtenu, par la raison que la constitution de ce dernier n'a pas été définitivement déterminée. La substance de la fibre contient certainement des pentosanes, et le pentose xylose a été isolé en petites quantités comme produit d'hydrolyse alcaline et acide (Tollens, *Berl. Ber.*, 1889, 1046). Mais comme les faits tendent à démontrer que d'autres furfuroses, — probablement des dérivés oxydés de l'hexose — sont présents, nous devons nous borner à une estimation approximative de la quantité du complexe tout entier. Cette approximation est fournie en multipliant le poids de l'hydrazone par 1,1 ; ou en d'autres termes on peut évaluer le poids des constituants donnant naissance au furfurol au double du poids du furfurol obtenu. D'ailleurs, en dehors de toutes considérations hypothétiques, le rendement en furfurol est une constante importante de la substance de la fibre, et peut être déterminée avec une approximation suffisante par le procédé décrit.

Constituant céto-R. hexène. — La réaction caractéristique de ce groupe est sa combinaison avec le chlore qui a été, au point de vue quantitatif, l'objet de sérieuses recherches. Le lignone chloruré est un corps d'une composition définie et uniforme, représentée par la formule empirique $C^{19}H^{18}Cl^{11}O^{9}$.

C'est toujours un complexe contenant un chlorure quinonique, allié au mairogallol ($C^{18}H^{7}Cl^{11}O^{10}$) et au leucogallol — produits de chloruration du pyrogallol quand on opère dans des conditions soigneusement réglées — en combinaison avec le complexe donnant le furfurol. La combinaison avec le chlore est accompagnée d'une hydratation moléculaire, comme conséquence de laquelle le lignone chlorure se scinde plus ou moins de son union condensée avec la cellulose.

Comme dans le cas précédent, nous avons donc affaire à une réaction qui, quoique parfaitement définie et caractéristique des groupes constituants de la molécule primitive, ne peut être interprétée dans le langage de ces groupes sans l'introduction de considérations hypothétiques. La réaction sera discutée plus loin à ce point de vue. En attendant, il suffit de faire observer que la réaction est uniforme dans ses caractères empiriques, que ceux-ci peuvent être étudiés quantitativement, afin d'obtenir ce que nous pouvons appeler les constantes de chloruration des substances des fibres, savoir : 1° le chlore qui se combine avec les groupes hexène de la fibre comme chlorure quinonique ; 2° le chlore qui se combine avec l'hydrogène et se dégage à l'état d'acide chlorhydrique. On trouve, dans le cas du jute, que 1° et 2° sont à peu près égaux et par conséquent que la réaction n'est pas, à un degré appréciable, accompagnée d'oxydations secondaires des constituants de la fibre.

Voici les détails de ces méthodes de doser ces constantes de chloruration.

1° *Volume du chlore qui disparaît dans la chloruration.* — La méthode d'observation est décrite en détail dans le *J. Chem. Soc.*, 1889, 169. On prépare la substance de la fibre comme d'habitude, en la faisant bouillir au préalable dans une solution alcaline étendue (1 % de NaOH). Ce traitement s'effectue en double, un des échantillons traités étant bien lavé à l'eau, puis à l'acide dilué (acétique) et finalement à l'eau et séché pour la détermination de la perte de poids due au traitement alcalin (*a*). La seconde portion après un lavage complet, finalement à l'eau distillée, est exprimée de manière qu'elle ne retienne qu'un minimum d'eau, introduite dans une ampoule de verre à parois très minces et scellée au bout (*b*). On place avec précaution l'ampoule dans une fiole préalablement remplie de chlore gazeux qu'on a recueilli sur l'eau chaude, et renversée avec une plaque de verre adaptée à l'ouverture et de manière qu'un minimum d'eau y reste. Dans tous les cas il est nécessaire d'introduire dans la fiole, en même temps que l'ampoule, une quantité convenable de verre grossièrement pilé, afin d'empêcher la fibre d'être trop humectée, ce qui retarderait l'absorption. On ferme la fiole avec un bouchon de caoutchouc, bien enduit de paraffine et par lequel passe un tube recourbé. Au moyen de ce tube, la fiole est mise en communication avec un appareil convenable à mesurer les gaz et qui permet de constater exactement le vide formé dans l'appareil à mesure que la réaction s'effectue. Toutes les parties de l'appareil étant amenées à une température constante, on brise l'ampoule contenant la fibre contre les parois de la fiole. Le chlore s'absorbe rapidement et on observe de temps en temps la quantité absorbée. Si l'on se sert d'un appareil semblable au nitromètre de Lunge, on commence par l'ajuster à sa marque extrême, c'est-à-dire lorsqu'il est plein d'air. A mesure que le volume du gaz diminue dans la fiole à réaction, on ajuste comme d'habitude les niveaux liquides dans l'appareil à mesurer. La réaction peut être considérée comme terminée, lorsqu'on n'observe plus aucune absorption après un délai de 10 minutes. Il est bon d'insérer un robinet entre la fiole à réaction et le vase mesureur, de manière à isoler ce dernier après chaque observation de volume.

En faisant le calcul d'après les nombres observés, il faut noter que le gaz disparaissant en combinaison est un volume observé sous les conditions de l'expérience ; on doit donc le corriger pour la température, la pression barométrique et la pression partielle de la vapeur aqueuse, et réduire le nombre corrigé au *poids* du chlore ayant pris part à la réaction. Le poids est 16-17 % du poids de la substance de la fibre.

La quantité de celle-ci qu'il convient de pren-

Digitized by Google

dre est de 1-2 gr. ; la quantité de gaz, mesuré dans les conditions ordinaires, qu'exigent 2 gr. de lignocellulose, est de 100-120 c. c. Il est bon de choisir une fiole à réaction d'une capacité double de ce volume.

Les erreurs de l'expérience en pareil cas ne sont pas considérables ; on peut les réduire au minimum en maintenant la fiole à réaction submergée dans de l'eau d'une température constante, et en l'abritant de la lumière pour empêcher l'action réciproque du chlore et de l'eau, et enfin en observant les précautions usuelles dans le mesurage des volumes gazeux.

2° *Détermination de HCl formé dans la réaction.* — Le chlorure quinonique formé dans la réaction est légèrement soluble dans l'eau, mais presque insoluble dans une solution de sel marin (20 °/₀ NaCl). On peut donc enlever l'acide chlorhydrique en lavant la fibre chlorurée avec une solution de sel neutralisée. La fiole à réaction étant détachée, on verse la solution saline le long des parois, et on répète une ou deux fois ce lavage de la fibre et de la fiole. Les restes de chlore peuvent être enlevés en passant un courant d'air pendant une minute ou deux à travers la solution, qu'on traite enfin par la solution alcaline normale comme d'habitude.

Le chlore converti en acide chlorhydrique est, dans le cas du jute, environ la moitié de la quantité totale du chlore prenant part à la réaction, c'est-à-dire de 8-8,5 °/₀. La réaction paraîtrait donc être une simple substitution d'hydrogène. Dans le cas d'autres lignocelluloses, qu'il reste à examiner, nous verrons qu'il sera plus de la moitié : résultat d'actions oxydantes, On voudra ne pas perdre de vue ce fait.

3° *Observations de contrôle.* — Le chlore en combinaison avec la fibre chlorurée peut être dosé directement par l'une quelconque des méthodes reconnues par lesquelles la molécule organique est désorganisée et le chlore libéré à l'état d'hydracide.

La fibre chlorurée elle-même, pour des raisons qu'on comprendra facilement, est assez difficile à traiter. Le produit chloruré peut être dissous par le traitement avec l'hydrate sodique pur, qui le décompose en grande partie.

Pour compléter l'isolation du chlore comme chlorure de sodium, la solution et les lavages sont évaporés à siccité et chauffés pendant quelque temps à 200-300° C. On peut employer pour cet objet une capsule de fer. Le chlorure soluble est alors dissous et précipité à l'état de chlorure d'argent en présence d'acide nitrique.

La cellulose peut être isolée par le procédé ordinaire, en faisant bouillir la substance de la fibre avec une solution de sulfite de sodium, en soumettant ensuite la cellulose au traitement décrit précédemment. La solution qui en résulte et les lavages de la cellulose peuvent aussi être employés pour le dosage du chlore, les produits organiques étant détruits par oxydation au moyen de l'acide nitrique. Après addition d'une quantité suffisante de nitrate d'argent, l'oxydation peut être effectuée dans une fiole ouverte munie d'un condenseur vertical.

La chloruration a été étudiée aussi d'une autre façon : 1° pour le dosage de la quantité totale de chlore entrant en combinaison; et 2° pour démontrer qu'aucune oxydation destructive n'a lieu.

Des quantités pesées de la substance de la fibre furent chlorurées : *a*) après une ébullition dans l'eau ; *b*) après une ébullition dans une solution à 1 °/₀ de NaOH.

Des duplicata furent pesés après ces traitements et sans chloruration, et les statistiques sont établies sur les poids de la substance *après* les traitements. Après chloruration, les produits furent transférés sous une cloche contenant une ample provision d'hydrate potassique solide; après y avoir fait le vide, on y laissa les produits fibreux pendant plusieurs jours. Après une nouvelle exposition semblable dans le vide sur de la potasse caustique solide, et avec l'addition de l'acide sulfurique (dans des vases séparés), les échantillons furent exposés peu de temps à une température de 100° C. dans une étuve à eau et pesés. On dosa alors le chlore combiné. Ci-dessous sont les résultats :

	(*a*)	(*b*)
Poids de la substance fibreuse chlorurée	2,912	1,612
Chlore combiné déterminé	0,142	0,153
	2,054	1,765
Fibre chlorurée obtenue	2,038	1,763
Perte due à l'oxydation	0,016	0,002

Ces résultats, auxquels s'ajoutent des observations indépendantes de l'acide chlorhydrique formé, viennent de nouveau confirmer la simplicité de ces réactions.

Les pourcentages de chlore entrant en combinaison, à savoir *a*) 7,4, *b*) 9,4, oscillent d'un côté et de l'autre de ce qu'on peut regarder comme la moyenne, c'est-à-dire 8 °/₀. Dans les deux cas, il a été sans doute impossible, dans les conditions du traitement ultérieur, de se débarrasser entièrement de HCl. La différence en faveur de *a*) démontre l'importance du traitement préliminaire avec l'alcali; sans lui, la chloruration est incomplète.

(*A suivre.*)

REVUE DES JOURNAUX

NITRITES. — Sur leur fabrication, par **M. A. DARBON** (*Chemiker-Zeitung*, 1899, p. 173). — La consommation des nitrites est très importante dans l'industrie des matières colorantes; on emploie comme matière première pour leur fabrication le salpêtre purifié du Chili tel qu'on l'utilise aussi pour la préparation de l'acide nitrique. On commence par chauffer le salpêtre dans de grandes bassines en fonte pour en éliminer l'humidité et déterminer la décomposition et le départ des iodates et de l'iode

Digitized by Google

qu'il renferme en général. Le salpêtre entre en fusion à 310°, mais on chauffe jusqu'à 400-420° avant d'introduire le plomb nécessaire à la suite de la réaction. Le plomb doit être aussi pur que possible et en particulier ne pas renfermer d'antimoine; on l'emploie en bandes étroites qui ont été obtenues en coulant le plomb fondu sur des tables en fer forgé. Pour 100 k. de nitrate, il faut environ 280 k. de plomb. Aussitôt que le salpêtre est à la température voulue, ce que l'on reconnaît en y introduisant une bande de plomb qui doit fondre immédiatement et se séparer de la partie non fondue comme si elle avait été coupée au ciseau, on ajoute la quantité nécessaire en remuant soit à la main, soit mécaniquement, de telle manière que le plomb fondu soit toujours en mouvement.

Il faut éviter avec soin une surchauffe des produits en fusion, ce qui risquerait de brûler la chaudière; en cas de nécessité, on peut introduire de nouveau dans la masse du salpêtre froid et enlever le feu. Lorsque tout le plomb a été ajouté, on remue encore un moment, puis on retire le produit fondu au moyen d'une grande cuiller en fer forgé et on le coule en mince filet dans de l'eau froide en remuant de manière à obtenir la dissolution. On a alors en solution du nitrite, du salpêtre non décomposé, de la soude caustique (1 °/₀ environ du poids du nitrite) qui tient en dissolution une certaine quantité d'oxyde de plomb, ainsi que les impuretés solubles du salpêtre, du sel marin, etc. La partie insoluble consiste en oxyde de plomb, en une petite quantité de plomb métallique qui a échappé à l'oxydation, et en superoxyde de plomb. On neutralise la solution avec de l'acide nitrique étendu à 6-8° B. (ou avec de l'acide sulfurique étendu, ou encore avec une solution de nitrate de plomb); l'oxyde de plomb dissous se précipite en grande partie et l'on continue la neutralisation tant qu'il se produit encore un précipité ou que la solution conserve une réaction alcaline.

On filtre la solution ainsi neutralisée et on l'évapore dans des cuvettes en fer forgé en la chauffant au moyen d'un serpentin dans lequel passe la vapeur, jusqu'à ce qu'elle titre 42 à 45° B. (mesuré chaud).

La partie insoluble est portée dans de grands filtres en fonte munis à la partie inférieure d'une toile; on lave à l'eau chaude et on évapore la solution. Les solutions évaporées au degré voulu sont abandonnées à la cristallisation dans des cristallisoirs en fer; les cristaux obtenus sont ou bien dissous une seconde fois s'ils ne sont pas suffisamment purs, ou bien essorés, lavés et recueillis. Les eaux mères évaporées fournissent une deuxième, troisième et quatrième cristallisations d'une teneur faible, qu'on redissout dans les solutions plus pures pour les faire recristalliser. Les dernières eaux mères, enfin, sont évaporées à sec après avoir été de nouveau neutralisées, si cela est nécessaire, et le résidu obtenu est mélangé à des salpêtres frais pour une opération suivante, en ayant soin cependant de ne pas en ajouter une trop forte quantité. Les cristaux de nitrite sont séchés sur des claies disposées dans des séchoirs chauffés à 50° environ; on les emballe dans des barils en bois doublés de parchemin.

L'oxyde de plomb produit dans la réaction peut être ou bien réduit avec du charbon ou vendu à l'état d'oxyde; il peut aussi être transformé en minium ou servir à la préparation des sels de plomb, tels que le blanc de plomb, le nitrate, l'acétate, etc. F. R.

GÉLATINE. — Emploi de la formaldéhyde pour son dosage, par M. A. TRILLAT (*Bul. Ass. Chim.*, 1898, p. 544).

La remarquable propriété de la formaldéhyde d'insolubiliser les matières albuminoïdes non coagulables par la chaleur, que j'ai déjà plusieurs fois signalées (1), peut être utilisée à la recherche et au dosage de la gélatine en général, et spécialement de la gélatine ajoutée par fraude dans les gommes et les substances alimentaires. La gélatine est, en effet, employée par fraude dans un grand nombre de cas.

C'est ainsi que les gelées de fruits contiennent souvent une proportion importante de gélatine, quand elles ne sont pas uniquement composées de ce produit.

La gomme du commerce en renferme souvent : les bonbons contiennent quelquefois de 5 à 50 °/₀ de gélatine.

On a signalé dernièrement l'emploi de la gélatine dans le but de donner plus de consistance à la crème. Il arrive fréquemment, et principalement en été, que la crème est additionnée de gélatine pour lui donner de la fermeté et une apparence de richesse.

Enfin, d'après M. Onfray, le chocolat lui-même n'échapperait pas à la fraude.

Une très petite quantité de gélatine permet d'ajouter une grande quantité d'eau. On peut, en effet, s'assurer qu'avec 5 °/₀ de gélatine il est facile d'introduire jusqu'à 10 °/₀ d'eau sans en changer aucunement l'aspect.

Les procédés employés jusqu'à ce jour pour le dosage de la gélatine sont empiriques et ne donnent qu'une approximation grossière de la quantité de gélatine introduite dans certains produits. En particulier, la détermination de la gélatine dans un mélange par le simple dosage de l'azote conduit à des résultats erronés.

L'insolubilisation de la gélatine par la formaldéhyde peut certainement être appliquée à tous ces cas en changeant, bien entendu, le mode opératoire selon les circonstances.

Je me suis borné à appliquer la méthode à la recherche de la gélatine dans les gommes.

Pour rechercher et doser la gélatine dans la gomme arabique, on peut procéder de la manière suivante :

On dissout la substance dans de l'eau et on sépare, s'il y a lieu, soit par filtration, soit par décantation, les parties insolubles. Le liquide est évaporé et, une fois qu'il est à consistance sirupeuse, on y ajoute environ 1 cc. d'aldéhyde formique du commerce; on continue à évaporer jusqu'à consistance pâteuse. Le résidu est repris par l'eau bouillante qui dissout la gomme restée inattaquée ainsi que les autres produits solubles. La présence de la gélatine se manifeste par un abondant dépôt de matière d'aspect corné qui est formé par de la gélatine insolubilisée. Pour en évaluer le poids, il faut enlever la gomme et les matières solubles retenues mécaniquement par le dépôt gélatiniforme. La filtration étant très longue, il est préférable de laisser décanter le liquide dans une éprouvette allongée. Au bout de vingt-quatre heures, le dépôt est complet; le liquide, clair ou d'aspect légèrement opalescent, est décanté et on lave par l'eau bouillante la gélatine insolubilisée et

(1) Comptes rendus à l'Académie des sciences, 1893. — *Le formaldéhyde*. Carré, éditeur, 1896.

Digitized by Google

préalablement broyée, jusqu'à ce que les réactifs appropriés indiquent qu'elle ne renferme plus ni gomme ni aucun des produits qui l'accompagnaient.

Le précipité est finalement séché au bain-marie et pesé.

Comme exemple, j'ai appliqué la méthode à deux mélanges de gomme, de sucre et de gélatine. Le premier contenait 25 gr. de gélatine, 20 gr. de gomme, 10 gr. de sucre ; le mélange était dissous dans 500 c.c. d'eau, et j'ai opéré sur 50 c.c. de cette dissolution. La gélatine a pu être isolée avec une approximation de 1 °/₀.

Dans un autre cas, le mélange contenait 25 gr. de gomme, 5 gr. de gélatine et la même quantité de sucre. La gélatine a été isolée avec une erreur de 0,5 °/₀.

La méthode, comme on le voit, est suffisamment exacte pour la plupart des cas, et la présence du sucre ne modifie pas les résultats. Il n'y a pas lieu de tenir compte de l'augmentation du poids de la gélatine par la fixation de la formaldéhyde, celle-ci passant presque intégralement dans les eaux, ce que j'ai vérifié par l'analyse.

Comme je l'ai fait remarquer, ce fait est la conséquence de la différence considérable des poids moléculaires entre les matières albuminoïdes et la formaldéhyde.

Pour reconnaître la gélatine dans les gelées du commerce, on suit une marche analogue : le procédé permet de différencier facilement les gelées artificielles et les gelées naturelles.

Pour doser la gélatine en présence de l'albumine ou des mélanges qui peuvent en contenir, on commence par séparer l'albumine par la coagulation à la chaleur.

Les matières insolubilisées ne sont attaquées ni par les alcools ni par les acides étendus; leur insolubilité dans tous les liquides neutres est complète.

La séparation des matières albuminoïdes par la formaldéhyde semble pouvoir être applicable à un grand nombre de cas.

TEINTURE. — Sur la théorie, par le Dr **Carl OTTO-WEBER** (*Färber-Zeitung*, 1899, p. 1). — Après avoir rappelé l'explication donnée par les partisans de la théorie physique de la teinture, des phénomènes de répartition du colorant entre le bain et la fibre, le Dr Weber cherche à en donner une interprétation chimique par la nature faiblement acide ou basique de la fibre, dont il compare l'action à celle de l'hydroxyle d'aluminium par exemple sur les acides organiques.

On démontre, dit-il, la nature acide de la laine et de la soie par ce fait qu'elles se teignent en rouge fuchsine dans un bain de rosaniline. On peut de la même manière mettre en évidence la nature acide des groupes hydroxyles de la cellulose. Si on traite du coton soigneusement nettoyé et séché par une solution incolore de base rhodamine dans le benzène, la fibre se teint aussitôt, mais cette teinture n'est que médiocrement solide au lavage. Si au contraire au lieu de coton on emploie de la cellulose dépourvue de structure comme celle que l'on obtient par décomposition de son sulfocarbonate par l'acide sulfureux, la teinture obtenue est plus intense et très solide au lavage. Cette action beaucoup plus énergique de cette cellulose dépourvue de structure doit évidemment être attribuée aux hydroxyles libres qu'elle renferme produits par hydrolyse dans sa préparation.

Si réellement cette manière de se comporter de la cellulose vis-à-vis de la base rhodamine provient du caractère acide de ses hydroxyles, il faut s'attendre à ce que, par éthérification de ces groupes, les produits obtenus se montreront indifférents vis-à-vis des solutions de bases de colorants. L'éther le mieux connu actuellement comme représentant probablement le plus haut degré d'éthérification de la cellulose est le tétra-acétate (partant de la cellulose en C^6). Et en effet ce corps traité par la solution benzénique de base rhodamine reste absolument incolore même après un très long contact à froid ou même à chaud. Si on traite alors cette tétracétylcellulose par l'acide nitrique, il y a élimination d'un groupe acétyle et régénération de l'hydroxyle; en d'autres termes, on obtient de la triacétylcellulose qui, bien purifiée, donnera de nouveau avec la solution benzénique de base rhodamine une teinture très solide au lavage et dont on ne saurait extraire le colorant même par un traitement à l'alcool.

Le Dr Weber se propose de continuer ce travail au point de vue quantitatif, étudiant la manière de se comporter de la cellulose et de son dérivé triacétylé vis-à-vis de solutions benzéniques de bases de colorant. Il prévoit d'ailleurs que sans aucun doute la base se laissera quantitativement extraire du benzène et que la répartition du colorant entre le dissolvant et la fibre variera avec la nature du dissolvant, attendu que, pour enlever de mêmes quantités de colorants à des solutions de même concentration, il faut des quantités d'énergie variables, la chaleur de combinaison de la fibre et du colorant restant d'ailleurs constante, molécule pour molécule.

G. F.

INDIGO BLEU ET INDIGO ROUGE. — Sub-détermination dans l'indigo naturel ou artificiel, par M. **W.-F. KOPPESCHAAR** (Extrait de la *Chemiker-Zeitung*, 1899, p. 63, et de la *Zeitschr. für analyt. Chem.*, 1899, p. 1). — On introduit 0,5 gr. de l'indigo à analyser, réduit en poudre fine, dans un ballon d'Erlenmeyer de 8 à 9 cent. de diamètre, avec 100 c.c. d'acide acétique cristallisable et on chauffe une heure au bain-marie; l'indigo rouge passe en solution. On incline le ballon jusqu'à ce que le liquide arrive jusqu'au bord et on filtre après refroidissement aussitôt que la partie insoluble s'est déposée. L'entonnoir servant à la filtration doit avoir un diamètre de 8 cent. ; on garnit avec de la laine de verre la partie inférieure de la queue, puis on place par-dessus quelques morceaux de pierre ponce jusqu'à 1 cent. au-dessous de la partie unique de l'entonnoir, et enfin une couche d'amiante que l'on presse bien. Il faut filtrer avec beaucoup de précaution, afin de ne pas laisser arriver sur le filtre de l'indigo non dissout. La filtration terminée, on enlève la laine de verre et la pierre ponce, puis on fait tomber le filtre d'amiante dans le ballon et on lave l'entonnoir avec 50 c.c. d'acide sulfurique pur qu'on recueille aussi dans le ballon. On chauffe deux heures à 70° pour transformer l'indigo bleu en acide sulfonique, on coule la solution dans un ballon jaugé de 250 c.c. et on remplit jusqu'à la marque. On prélève 25 c.c. de cette solution qu'on étend à 500 c.c. et dans laquelle on détermine colorimétriquement la teneur en indigo bleu. La liqueur qui sert de témoin a été préparée par l'auteur en dissolvant l'indigo pur de la *Badische Anilin und Sodafabrik* traité à 100° par l'acide acétique, filtré et séché; on en dissout 0 gr. 1 dans 1 litre.

Digitized by Google

Pour la détermination de l'indigo rouge, on prélève de 5 à 25 c.c. de la solution acétique qu'on neutralise en partie (pour 5 c.c. de la solution, il faut environ 12 c.c. d'une lessive de soude à 20 %); l'indigo rouge se dépose, on le filtre et on le lave pour éloigner l'indigo brun avec une lessive de soude à 5 %, on introduit le précipité desséché ainsi que le filtre dans un ballon jaugé de 50 c.c., puis on y ajoute de l'acide acétique; on dissout l'indigo rouge en agitant et on le détermine par la méthode colorimétrique en comparant cette solution avec une dissolution renfermant 0 gr. 5 d'indigo rouge dans 1 litre. On prépare l'indigo rouge pur en extrayant à chaud, avec l'acide acétique cristallisable, l'indigo de Java bien pulvérisé, puis en étendant avec de l'eau la solution filtrée de manière à précipiter le rouge. On filtre le précipité et on le lave avec de la lessive de soude pour enlever le bain. L'indigo rouge ainsi obtenu peut être facilement purifié par sublimation sous pression réduite. Si l'on suppose que l'indigo à essayer renferme plus de 10 % d'indigo rouge, il faut étendre la solution à doser avec un volume égal d'acide acétique; dans le cas contraire, c'est la solution témoin qu'il faut étendre de la même manière. On peut aussi retirer l'indigo rouge de l'indigo synthétique, mais dans ce cas le lavage à la lessive de soude est superflu. Les limites d'erreur dans le dosage de l'indigo bleu par la méthode colorimétrique varient de 0,2 à 0,8 %; pour le dosage de l'indigo rouge, elles sont bien inférieures.

F. R.

JOURNAUX ANGLAIS

HYDROSULFITE DE SODIUM. — Son usage dans la teinture de l'indigo, par M. **J. GROSMANN** (*Journal of the Soc. of Chem. Ind.*, 1898, p. 1109). — L'auteur rappelle les équations de Schützenberger et de Bernthsen, suivant lesquelles se forme l'hydrosulfite de sodium (*Compt. rend.* **69**, 196. — *Ber.*, **14**, 438. — *Annalen*, **208**, 161 et 211, 300).

$$Zn + 3NaHSO^3 = Na^2.Zn(SO^3)^2 + NaHSO^2 + H^2O \quad (1)$$

$$3Zn + 10NaHSO^3 = Zn^3Na^2S^8(\underline{SO^2})O^{19} + Na^2SO^3 + 5H^2O \quad (2)$$

L'équation (1) de Schützenberger rendrait mieux compte des faits. D'après Grosmann, la liqueur résultant de l'action du zinc sur le bisulfite contiendrait un sel acide et la quantité de soude nécessaire pour le neutraliser serait à peu près 1 mol. NaOH pour 1 mol. $NaHSO^2$. La quantité de ce dernier se déduit du pouvoir réducteur de la solution.

Si l'on transforme une solution de bisulfite du commerce de densité 1,3 en hydrosulfite, elle devrait être capable de réduire 353 gr. d'indigo par litre; en pratique, elle ne peut réduire que de 100 à 130 gr. d'indigotine.

D'autre part, si l'on se reporte à l'équation (1), on voit qu'un tiers seulement de l'acide sulfureux se transforme en hydrosulfite, le reste donne du sulfite neutre. Bernthsen avait déjà essayé d'augmenter le rendement en hydrosulfite par addition d'acide chlorhydrique et acétique, mais sans succès.

L'auteur a trouvé que par l'emploi d'acide sulfurique en petite quantité ajouté graduellement, l'on obtient des résultats bien supérieurs et la quantité d'hydrosulfite devient presque triple de celle que l'on obtient par le procédé ordinaire, les quantités de zinc et de bisulfite étant les mêmes; ces faits correspondent avec l'équation :

$$3Zn + 3NaHSO^3 + 3H^2SO^4 = 3ZnSO^4 + 3NaHSO^2 + 3H^2O$$

Des expériences comparatives sur une grande échelle ont confirmé ces résultats. Ainsi, en employant 150 gr. de zinc pour 1 l. de solution de bisulfite, la solution obtenue peut réduire 116 gr. d'indigotine; l'addition d'acide sulfurique (la quantité n'est pas indiquée) porte le pouvoir réducteur à 313 gr. d'indigotine par litre (1).

L'auteur considère que ces résultats confirment les vues de Schützenberger, car d'après l'équation de Bernthsen l'addition d'acide sulfurique ne pourrait que doubler le pouvoir réducteur.

L'hydrosulfite neutre étant plus stable que le sel acide, on recommande d'ordinaire l'addition de chaux. La solution filtrée ne contient cependant pas de composé de calcium : la chaux déplacerait simplement la soude du sulfite neutre et celle-ci formerait de l'hydrosulfite de sodium neutre :

$$Na^2SO^3 + CaO + H^2O = CaSO^3 + 2NaOH$$

$$2NaHSO^2 + 2NaOH = 2Na^2SO^2 + 2H^2O$$

L'auteur a ensuite étudié l'emploi de l'hydrosulfite dans la teinture de l'indigo; et les avantages de la cuve à l'hydrosulfite vérifiés sur une grande échelle seraient : économie de temps pour la réduction, absence de sédiment; pertes 10 fois plus petites qu'avec la cuve au zinc. La cuve à l'hydrosulfite permettrait d'ailleurs un travail continu.

L'auteur s'élève enfin contre la manière dont on prépare la cuve à l'hydrosulfite en Angleterre et regrette que les données de Schützenberger n'aient pas été suivies.

BLEU D'ALIZARINE. — Article solide imitant l'article indigo imprimé, par M. **SIGISMOND MAHRER** (*Leip. Färber-Zeitung*, 27 janv. 1899, p. 81). — L'article indigo au glucose alcalin s'est implanté, depuis sa création, dans beaucoup de fabriques d'indienne, grâce au bel aspect de la marchandise et à sa solidité.

Toutefois, ce procédé exige une grande attention dans tous ses détails, et donne lieu fréquemment à des mécomptes. En outre, il est onéreux et seulement applicable lorsqu'on peut disposer de cuves d'indigo continues; aussi a-t-on essayé des imitations, tendant à obtenir le même effet par d'autres moyens. Par ex. on teint en bleu clair avec le bleu noir au chrome benzo (Bayer), on imprime ensuite une réserve apte, d'une part, à ronger la couleur de fond, et, d'autre part, à réserver la couleur d'impression. Pour cela, on fait usage d'acétate d'étain ou sel d'étain et d'acétate de soude, comme pour les enlevages sur benzos ou diamines; en mélangeant convenablement avec du tartre émétique finement pulvérisé, additionné de sel de cuisine et de sulfate de zinc, on ronge le fond bleu et réserve les cou-

(1) Ainsi, le pouvoir réducteur qui n'était que 35 % du pouvoir réducteur correspondant à l'équation (1), est porté à 90 % environ. Cette équation (1) n'utilise, comme il est dit plus haut, que 1/3 de SO^2. D'autre part, l'équation de l'auteur qui utiliserait tout l'ac. SO^2 exigerait trois fois plus de zinc! et permettrait de réduire trois fois plus d'indigo que par le nouveau procédé de l'auteur.

Il y a donc encore place pour de nouveaux perfectionnements.

Digitized by Google

leurs au tannin imprimées. La réserve s'imprime avec un colorant bleu foncé basique, par ex. le bleu acétine. On vaporise ensuite pendant une demi-heure sans pression ou bien on passe 4 à 5 fois au grand Mather-Platt; on passe en tartre émétique, lave et savonne. On obtient un enlevage blanc avec bleu; pour obtenir un enlevage jaune, on incorpore à cette réserve de l'extrait de graine de Perse.

On peut aussi foularder la marchandise dans une solution de sulforicinate et de β-naphtolsodium, contenant par lit., suivant la couleur de fond désirée, quelques grammes de bleu pur benzo ou de bleu pur diamine, préalablement dissous. La marchandise foulardée passe à la hot-flue. Pour l'enlevage blanc, on imprime avec sel d'étain; pour aune ou autres couleurs, on se sert de couleurs basiques qu'on incorpore convenablement au rongeant. La surimpression se fait avec le bleu dianisidine en ayant soin que la couleur ne soit pas à un état trop concentré et soit toujours employée fraîchement préparée, afin d'éviter le reflet rougeâtre désagréable qui autrement se produit facilement. J'ai obtenu les meilleurs résultats en employant la base de dianisidine (Bayer) ou le bleu naphtol de la fabrique de produits chimiques de Mulhouse qui est déjà un produit diazoté; il n'est pas absolument indispensable de vaporiser ensuite au Mather-Platt, parce que les rongeants au tannin imprimés se sont fixés suffisamment sur le fond de naphtol en passant dans la mansarde d'impression; immédiatement après l'impression, on peut passer en émétique et laver. Cependant, il est difficile d'obtenir un blanc tout à fait pur lorsqu'on imprime des bandes profondes ou des fonds en bleu glace.

Mais les deux méthodes laissent à désirer à cause du peu de solidité de la première teinte. En commun avec Oscar Schmidt, l'auteur a eu le meilleur résultat, c'est-à-dire un blanc irréprochable et une bonne solidité, au moyen du *bleu d'alizarine*. Ce procédé, bien exécuté, donne des effets qui ressemblent à s'y méprendre au genre indigo; en outre, il est bon marché, ne donne lieu à aucune difficulté et peut prétendre à la solidité.

La marchandise bien blanchie, séchée, est plaquée au foulard ayant une caisse à 3 rouleaux et un dispositif permettant d'exprimer énergiquement la marchandise (le mieux est lorsque les rouleaux presseurs ont double levier); puis elle va à la hot-flue. Les deux rouleaux presseurs sont munis d'un bombement en jute revêtu lui-même de toile tendue. La solution de plaquage se compose comme suit :

2 1/2-3 kil. bleu d'alizarine S pâte 20 % (Bayer).
5/8-3/4 lit. acétate de chrome 20° B.
400 gr. borax.
135 gr. oxalate d'ammoniaque.
4/10 lit. glycérine.

le tout porté à 40 lit. avec de l'eau froide.

Il faut avoir soin pour cette préparation que le borax et l'oxalate d'ammoniaque soient préalablement dissous et complètement refroidis lorsqu'on les mélange au bleu d'alizarine, et que d'ailleurs chaque addition soit faite à froid, afin d'éviter une formation de laque de l'alizarine. Une addition de 1/10 de lit. de térébenthine pour 100 lit. empêche toute écume du bain lors du plaquage. La marchandise séchée à la hot-flue arrive à l'impression. Les rongeants se préparent d'après le procédé d'enlevage connu pour les couleurs d'alizarine, avec ferrocyanures de potasse :

I

Dissoudre :

5/8 lit. eau.
400 gr. $NaClO^3$. Mélanger avec
1 kil. 1/2 british-gum, et faire bouillir.

Après la cuisson, ajouter à tiède :

100 gr. $K^6Fe^2C^{12}$ (pulvérisé et tamisé) à froid.
240 gr. citrate d'ammoniaque (préparé en versant de l'ammoniaque dans de l'acide citrique pulvérisé jusqu'à réaction faiblement alcaline).

II

Faire bouillir :

1 kil. kaolin (1re qualité).
1 lit. eau d'amidon grillé 800/1000.
1 lit. savon de suif (obtenu en faisant cuire 1 kil. de suif, 1 kil. savon de Marseille, 2 lit. eau).
400 gr. $NaClO^3$.

Ajouter après la cuisson, d'abord à tiède :

100 gr. $K^6Fe^2C^{12}$.

Puis à froid :

230 gr. citrate d'ammoniaque.

Mélanger I et II.

Le kaolin et le savon de suif sont ici de bons préservatifs mécaniques :

Réserve jaune.

Dissoudre :

360 gr. $NaClO^3$ dans
5/8 lit. d'eau.

Dissoudre :

100 gr. jaune chloramine [Bayer] dans
3/8 lit. d'eau.

Y ajouter la première solution, y mélanger :

1 200 gr. british-gum.

Ajouter à tiède :

90 gr. $K^6Fe^2C^{12}$ à froid
200 gr. citrate d'ammoniaque.

Les rongeants s'altèrent facilement par un séjour prolongé; aussi, employés fraîchement préparés, ils donnent les meilleurs résultats.

Suivant la profondeur de l'impression en bleu d'alizarine, les rongeants sont soit à concentrer, soit à couper proportionnellement. Une concentration d'un cinquième suffit pour les gravures les plus profondes et une coupe de moitié avec british-gum pour les plus légères. A. D.

BLEU DIAMINOGÈNE. — Amélioration de la solidité au lavage de ses teintures, par le Dr **BRUNO MARQUARDT** (*Farber-Zeitung*, 1899, p. 49). — On a beaucoup cherché à remplacer l'indigo en teinture par d'autres colorants sans pouvoir toutefois jamais y arriver, la solidité au lavage ou la résistance à la lumière restant toujours inférieure à celle de l'indigo cuvé.

Toutefois, le bleu diaminogène BB en combinaison avec l'azobleu diamine R ou mieux RR donne d'assez bons résultats. La solidité à la lumière des teintes obtenues est bonne, bien que l'azobleu diamine soit beaucoup moins solide que le diaminogène, mais il faut observer qu'il n'est employé dans ce cas que pour nuancer et foncer les tons; la résistance au frottement est supérieure à celle de l'indigo et le prix de revient de ce bleu est à l'indigo cuvé comme deux à trois. En revanche, la solidité au lavage laisse à désirer et particulièrement ce bleu

Digitized by Google

décharge davantage sur les blancs que l'indigo. La teinture se fait de la façon connue sur bain alcalin avec addition de sel de Glauber, puis diazotant et développant en β-naphtol.

On peut améliorer la solidité au lavage de ce bleu par un traitement aux sels métalliques, et particulièrement aux sels de chrome. 2 °/₀ de bichromate, 2 °/₀ de sulfate de cuivre, et 1 °/₀ d'acide acétique ne donnent pour ainsi dire pas de résultats; 2 à 5 °/₀ de fluorure de chrome augmentent un peu la solidité au lavage, mais l'acétate et l'alun de chrome sont particulièrement à recommander, surtout le dernier, à cause de son bon marché.

Les pièces teintes diazotées et développées sont manœuvrées une 1/2 heure dans un bain bouillant monté avec 2 à 5 °/₀ d'alun de chrome, puis rincées et séchées. Les teintures ainsi obtenues ne déchargent que fort peu sur le blanc. G. F.

ENLEVAGES A COULEURS BASIQUES. — Procédé perfectionné pour la production sur fonds teints avec les couleurs directes, par M. **JAMES B. FOTHERGILL** (*Journal of the Society of Dyers et Colourists*, 1899, p. 17. L'auteur a reçu pour ce travail un prix de 10 livres sterlings).

L'auteur a eu pour objet de trouver une méthode meilleure que celle indiquée par la maison Cassella dans le livre sur « les couleurs diamines ». Ce dernier procédé consiste à imprimer sur le tissu teint avec le colorant direct un mélange composé de couleur basique, de tannin, d'acide citrique ou tartrique et acétate d'étain (ou chlorure stanneux + acétate de sodium) ; après impression, on vaporise, puis fixe la laque colorée par un passage en tartre émétique. Sur une grande échelle, les résultats ne sont pas très satisfaisants et les désavantages sont : I. Le mélange pour enluminage adhère plus ou moins au rouleau, et par suite l'impression n'est pas nette. II. Les nuances ne sont pas aussi brillantes que devraient être des couleurs basiques. III. Les couleurs ne sont pas très solides, ni à l'eau chaude ni au savon. Ce dernier inconvénient rend surtout difficile le déplacement de l'épaississant et de l'excès de couleur qui est incomplet après un lavage à l'eau froide.

Ces inconvénients sont probablement dus à la formation d'une laque insoluble (étain, tannin et couleur basique) dans le mélange pour impression qui se fixe dans la suite à la surface du tissu comme un pigment.

C'est d'après cette remarque que la méthode a été modifiée. Pour éviter la formation de laques d'étain, on supprime le tannin dans le mélange pour impression, et mordance le tissu au préalable au tannate d'antimoine.

Le procédé perfectionné comprend les opérations suivantes :

1° *Teinture du tissu.* — Elle s'effectue avec une couleur diamine ou un autre colorant direct convenable. On peut aussi imprimer un dessin en deux ou plusieurs couleurs que l'on fixe par vaporisage. La teinture, pour être uniforme, doit avoir lieu avant le mordançage du tissu.

2° *Mordançage.* — On passe le tissu teint dans un bain contenant environ 2 °/₀ de tannin, on sèche sur cylindres et fixe dans un autre bain contenant 2 °/₀ de tartre émétique et 0,6-0,7 °/₀ de craie. Après quelque temps, on lave, puis sèche.

3° L'*impression des couleurs basiques* se fait comme on l'a dit en l'absence de tannin.

4° *Gazing.* — Cette opération consiste à passer les pièces imprimées dans une boîte contenant des vapeurs d'ammoniaque. Elle n'est pas absolument nécessaire pour les échantillons clairs et a pour objet d'empêcher l'affaiblissement de la fibre et de donner un enlevage bien net.

5° Le *vaporisage* demande environ 45 minutes et doit se faire avec de la vapeur peu humide.

6° Le *lavage* et le *savonnage* se font à la continue avec de l'eau chaude, puis avec une solution de savon à 50° C.

Pour terminer, voici quelques recettes employées par l'auteur :

Épaississant : 12 k. d'amidon sont bouillis avec 45 l. d'eau et 15 l. d'ac. acétique (D = 1,06) et l'on ajoute 1 k. 5 d'acétate de sodium.

Blanc : 16 l. d'épaississant, 1 k. de chlorure stanneux.

Enlevage jaune : 300 gr. auramine, 2 l. ac. acétique (D = 1,04), 8 l. épaississant, 800 gr. chlorure d'étain.

Rose : comme jaune en remplaçant l'auramine par de la rhodamine 6G ou de la safranine.

Vert : 400 gr. vert brillant, 800 gr. auramine, 8 l. ac. acétique (D = 1,04), 32 l. épaississant, 3 k. 2 chlorure d'étain.

Bleu : 200 gr. bleu de Nil, 2 l. ac. acétique (D = 1,04), 8 l. épaississant, 800 gr. chlorure d'étain.

Héliotrope : 4 p. enlevage rose pour 1 p. enlevage bleu.

Orangé : 40 gr. auramine, 10 gr. orangé d'acridine, 10 gr. rhodamine 6G, 0 l. 800 ac. acétique (D = 1,04), 3 l. 200 épaississant, 320 gr. chlorure d'étain.

Noir : campêche. R. L.

TITANE. — Usage de ses composés comme mordants et pigments, par M. **J. BARNES** (*J. of the Soc. of. Chem. Ind.*, 1899, p. 15). — La difficulté de la préparation d'un mordant de titane pour la laine consiste à déplacer tout le fer qui accompagne généralement les sels de titane.

L'on peut y arriver en dissolvant l'oxyde de titane dans l'acide sulfurique et précipitant Fe dans la solution diluée avec H^2S, le titane se sépare ensuite sous forme d'acide métatitanique par ébullition de la solution filtrée. Mais cet acide métatitanique exige un nouveau traitement par l'ac. sulfurique concentré, ou l'ac. fluorhydrique, ou encore une fusion avec un alcali.

Un autre procédé plus expéditif consiste à dissoudre le précipité fraîchement préparé d'hydroxyde de titane contenant du fer dans une solution d'acide tartrique. On alcalinise avec NH^3 et précipite Fe avec la quantité nécessaire de sulfhydrate d'ammoniaque, puis chauffe la solution filtrée pour volatiliser l'ammoniaque libre.

L'auteur a mordancé quelques échantillons de laine avec la solution obtenue par le dernier procédé, additionnée de 5 °/₀ d'ac. tartrique.

Le mordant de titane aurait un avantage marqué sur l'alumine et le chrome dans deux cas : le jaune d'alizarine GGW et l'orangé d'alizarine, avec lesquels il donne des nuances plus solides. L'orangé d'alizarine donnerait en particulier un écarlate des plus solides et convenable pour les vêtements militaires.

L'affinité de l'oxyde de titane pour le tannin permet de l'employer pour fixer les couleurs basiques ; et les résultats sont égaux et même dans

Digitized by Google

quelques cas supérieurs à ceux que l'on obtient avec l'antimoine. Les nuances sont un peu modifiées par la couleur jaune du tannate de titane.

Le tannate de titane est moins sensible à l'action des acides que le tannate de fer et cette différence permet d'employer un composé de titane impur : l'acide oxalique (ou tartrique) libre permet la précipitation du tannate de titane et empêche celle du tannate de fer. Un oxalate acide de titane n'est cependant pas précipité par le tannin en l'absence de chlorures ou de sulfates et donne simplement une solution brune intense ; l'addition de sel marin à cette solution détermine la précipitation immédiate du tannate de titane.

Des faits précédents se déduit la méthode suivante pour la teinture du coton. Le précipité bien lavé de tannate de titane est dissous dans une solution chaude d'acide oxalique. Cette solution brun foncé est stable et peut se préparer très concentrée (D = 1,06 à 1,065). On passe les filés ou le tissu dans cette solution diluée suivant l'intensité des nuances que l'on désire, on exprime et immerge quelque temps dans une solution de sel marin chauffée à 70°, contenant 20 à 30 gr. de sel par litre. La nuance jaune ainsi obtenue est d'une résistance remarquable à la lumière et tient bien au savonnage. La teinture avec les couleurs basiques a ensuite lieu comme d'habitude, les tons sont modifiés vers le jaune.

On peut aussi fixer le tannate de titane après teinture et l'employer pour tissus imprimés en noir d'aniline et couleurs basiques ; les résultats seraient excellents.

La solidité du tannate de titane à la lumière et sa transparence permettent aussi de l'employer comme pigment pour la peinture à l'aquarelle où il donne des résultats analogues à la gomme-gutte.

R. L.

FLANELLES. — De leur apprêt, par **Max KRETSCHMAR** (*Farber-Zeitung*, 1899, p. 3). — Le premier traitement à faire subir aux pièces est le foulonnage. Il se fait au savon pour les flanelles à teindre en pièces ou déjà teintes et imprimées, pourvu que les couleurs employées aient une résistance suffisante ; avec la terre à foulon dans le cas contraire. La composition du savon de foulonnage est différente de l'ordinaire, attendu que les filés employés au tissage des flanelles sont généralement de premier choix et une trop grande teneur en soude du savon de chaux donnerait un toucher dur, outre que la soude, surtout dans les teintes claires, laisserait un ton jaunâtre à la marchandise. On emploie dès lors un savon de foulonnage ne contenant pas les mêmes proportions de soude et de savon, mais 1/3 à 1/2 de la quantité habituelle. Le meilleur savon à employer est le savon de suif de première qualité. En ce qui concerne le foulonnage même, il y a seulement à observer que les flanelles de qualité très fine seules sont rincées avant foulonnage ; les autres sont foulonnées en graisse. La seule machine presque exclusivement employée aujourd'hui est le foulon à cylindre, l'ancien foulon à ressort tombant chaque jour davantage en discrédit.

Si, à cause de l'insuffisante résistance des couleurs, on ne peut employer le savon, on travaille avec la terre à foulon et procède dès lors de la manière suivante. On passe en boyau dans une bouillie assez épaisse de terre à foulon, rince, essore et passe au foulon à cylindre à sec en évitant de donner trop de pression aux rouleaux. On passe de nouveau en boyau en bouillie claire de terre à foulon, essore, puis étend à la main pour rechercher les défauts de foulonnage. S'il s'en trouve, on passe à la rame puis à la machine à laver au large et laisse étendu une nuit. A défaut de machine à laver au large, on sèche directement au tambour, enroule sur un rouleau en bois et laisse reposer. Un autre procédé consiste encore à enrouler très serré sur un rouleau de bois et laisser tremper une nuit dans l'eau chaude.

Après le foulonnage vient le grattage. Les meilleures machines à employer sont les cardes rotatives. On donne trois à quatre tours dans le sens du poil, puis deux à trois tours en sens contraire, enfin de nouveau avec beaucoup de soin dans le sens du poil un à deux tours tout en tendant davantage la marchandise de façon à gratter plus à fond. Certaines flanelles doivent également être tirées à poil à l'envers, auquel cas le traitement à donner est le même, mais plus faible.

On sèche alors en évitant une température trop élevée qui donnerait un toucher désagréable, et on passe à nouveau une à deux fois à la machine à gratter pour bien ouvrir et lisser le poil.

Le cas ne se présente que rarement que les flanelles doivent être rasées. En revanche, on emploie chaque jour davantage la presse, dont on garnit le cylindre de pression de feutre, de façon à encore améliorer le toucher de la marchandise. G. F.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 8 mars 1899.*

La séance est ouverte à 5 h. 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, A. Brandt, Boury, Sylvestre Forel, G. Forel, Frey, E. Grandmougin, Grosheintz, Jaquet, Jeanmaire, Nœlting, Oswald, Romann, Oscar Schmerber, G.-A. Schœn, Cam. Schœn, Stœcklin, Stricker, Aug. Thiery-Mieg, F. Weber, Weiss, Werner, Wild, Wyss, Zübelen, Freyss ; total vingt-six membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Nœlting fait une très intéressante communication sur la découverte de nouveaux gaz atomiques contenus dans l'atmosphère. Le comité remercie M. Nœlting de sa conférence et le prie de vouloir bien la refaire dans une prochaine séance de la Société.

V. Ubicini. *Blanchiment du lin au moyen de l'eau oxygénée.* — L'auteur décrit son procédé de blanchiment qui consiste à dégraisser la fibre au moyen de plusieurs lessives suivies d'un traitement en eau oxygénée. Suivant les sortes de lin, on peut arriver à blanchir sans le concours de l'hypochlorite de chaux, mais ce n'est pas général. Ce traitement supprime l'exposition sur pré et permet de réduire la durée du blanchiment de vingt-deux à six jours. Le comité renvoie l'examen de ce travail à M. Cam. Schœn, bien que l'emploi de l'eau oxygénée se soit répandu partout et que son application au blanchiment du lin ne semble pas être une nouveauté.

« Immer Vorwärts ». *Formaldéhyde, son application à la fixation des couleurs à la caséine, la colle, etc.* — L'auteur du mémoire propose de coaguler les cou-

Digitized by Google

leurs à la caséine, à la colle, etc., non pas en introduisant la formaldéhyde en combinaison avec l'ammoniaque ou le bisulfite dans la couleur, mais en produisant la réaction sur la pièce imprimée en introduisant la formaldéhyde dans un appareil de vaporisage Mather et Platt. Suit un croquis donnant le dispositif nécessaire pour produire la formaldéhyde en partant de l'alcool méthylique et l'introduire dans la cuve de vaporisage où elle arrive directement sur la pièce par un tuyau percé de trous et qu'on peut placer dans le voisinage de la sortie; de cette façon, on peut vaporiser l'article enlevage sur noir d'aniline sans porter préjudice au noir. — Le comité renvoie l'examen de cette note à M. C. Schœn.

Enderlé. *Enlevage sur tissu-cuir teint en couleur d'aniline.* — L'auteur n'indiquant pas le procédé dont il se sert, sa lettre sera déposée aux archives.

Ch. Schwartz. *Enlevages et réserves par application des diazoïques sur bleu cuvé*, pli n° 902 du 16 juillet 1896. — Ce pli est postérieur à celui de M. Henri Grosheintz en date du 2 mars 1896 sur le même sujet. En conséquence, il sera déposé aux archives.

Ch. Schwartz. *Enlevages et conversions sur couleur au chrome au moyen de rouge brillant de Bayer*, pli n° 940 du 14 décembre 1896. — Le rouge brillant de Bayer résistant à l'action des oxydants, peut servir comme couleur résiste. Si l'on imprime, soit sur des unis clairs en couleurs au chrome, soit sur bleu d'indigo clair, l'enlevage au chlorate-prussiate, on obtient du blanc.

Si l'on imprime sur ces unis un dessin ou un soubassement avec le rouge au chrome et surimprime un dessin ou un soubassement avec l'enlevage chlorate-prussiate, on obtient l'article précédent modifié en ce sens que le rouge sera rouge partout où il rencontrera le blanc, tandis qu'au contact du fond ce même rouge produira une conversion grenat. Si cette conversion demeure trop claire, il suffit d'introduire dans la couleur rouge une matière colorante susceptible à la fois de lui donner le rabat voulu et d'être détruite par l'enlevage chlorate-prussiate. On choisira, par exemple, comme matière colorante à mélanger au rouge le bleu d'alizarine.

Des échantillons accompagnent ce pli cacheté, dont l'examen est renvoyé à M. Boury.

P. Dosne. *Mercerisage du coton. Tissus craquelés et moirés à reflets et toucher soyeux.* Pli cacheté n° 894 du 4 juin 1896. — L'auteur y décrit le procédé qui lui a permis de réaliser l'article que l'on connaît et qui a joui d'un succès légitime dans ces dernières années. Le comité vote l'impression de ce pli, avec échantillon, au Bulletin.

« Darum Licht ». — *Sur la charge de la soie.* — Ce mémoire renferme des considérations théoriques sur la charge de la soie, et deux expériences, l'une sur la charge, l'autre sur l'influence des eaux calcaires. Ce travail a été examiné par MM. Albert Scheurer et Grosheintz. Il ne remplit nullement les conditions du prix n° 42. En conséquence, le comité en décide le dépôt aux archives.

J. Garçon. *Institut universel des sciences appliquées.* — Le secrétaire du comité a reçu de M. Jules Garçon la lettre suivante, dont le comité vote l'insertion au procès-verbal :

Paris, le 3 mars 1899.
40 bis, *rue Fabert.*

Monsieur le Secrétaire du Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse.

Nous avons l'honneur de porter à votre connaissance que notre Institut Universel a pour premier objet de fournir aux demandes approuvées par sa Direction tous renseignements en matière industrielle, scientifique ou technique.

Nous fournissons ces renseignements sans demander aucune rémunération.

Nous avons la prétention, par cette création, d'établir un centre de renseignements, dont l'influence grandira par les services rendus. Nous le faisons dans un esprit de désintéressement absolu; nous voulons ajouter à tant d'autres, une preuve de plus que notre pays reste toujours le berceau d'idées élevées et généreuses.

Nous avons l'honneur d'appeler l'attention de MM. les membres du Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse sur les services qu'ils peuvent recevoir de nous.

Veuillez agréer, Monsieur le Secrétaire, l'expression de nos sentiments tout dévoués.

Pour la Direction : Jules Garçon.

M. Prudhomme. *Préparation de l'hydrosulfite neutre d'ammonium.* — Le procédé consiste à traiter par le zinc une solution de sulfite neutre d'ammoniaque. Les avantages de ce procédé sur celui au bisulfite de soude sont : Formation directe de sel neutre, moins oxydable que le sel acide, avec un rendement de 96 à 98 % de la théorie. Utilisation de la moitié du sulfite mis en œuvre au lieu du tiers. Par simple filtration, on obtient l'hydrosulfite neutre exempt de sel de zinc. — Le comité vote l'impression de cette intéressante communication.

MM. Steiner, proposé par M. Albert Scheurer, et Oscar Michel, proposé par MM. Jaquet et Stricker, sont nommés membres du comité.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ALLEMANDS

MATIÈRES COLORANTES (Cl. 23).

Préparation de leucocombinaisons de la série de la naphtazarine [*Badische*] (D. P. 101371, 5 mars 98-21 déc. 98).

Dans la préparation de la naphtazarine par l'action de SO^4H^2 sur le 1-5 binitronaphtalène, il se forme des produits intermédiaires solubles qui, réduits par les procédés ordinaires, donnent naissance à des leucocombinaisons très peu solubles teignant la laine chromée en nuances plus vertes que la naphtazarine.

Ex. : On verse dans 2500 l. d'eau glacée la cuite de naphtazarine correspondante à 15 k. de naphtazarine pure. On filtre et introduit dans la liqueur filtrée une solution de 40 k. de sel d'étain dans 200 l. de HCl 20° B. La solution d'abord bleue se décolore et il se précipite des paillettes cristallines qu'on filtre, lave et empâte avec de l'eau. Ce produit teint la laine chromée en noir vert et la combinaison bisulfitique peut servir en impression.

Digitized by Google

La D. P. 101372 a pour but la préparation d'un colorant noir verdâtre par l'action d'un oxydant sur le produit intermédiaire décrit ci-dessus et qui a été soumis à un agent de réduction.

Les propriétés de ce colorant sont à peu de choses près les mêmes que pour le brevet 101371. Le noir obtenu est moins vert et très solide à la lumière.

Préparation de colorants pour mordants dérivés de la nitroanthraquinone [*Bayer*] (D. P. 101486, 18 sept. 96-21 déc. 98).

C'est une addition à D. P. 96197 qui a pour but la préparation de colorants de l'alizarine en remplaçant la dinitroanthraquinone mentionnée dans le brevet 96197 par de la méthylanthraquinone nitrée, de l'anthraruline nitrée, de la tétranitranthrachrysone du D. P. 73605, de l'ac. chrysamique, de la β-nitroalizarine, β_1-nitroflavopurpurine, β-nitroanthrapurpurine.

Ex. : On dissout 10 k. de β-nitroalizarine dans 200 k. de SO^4H^2 à 30 % SO^3 et ajoute une solution de 3 k. de fleur de soufre dans 50 k. de SO^4H^2 à 30 % SO^3. La température de réaction ne doit pas dépasser 35° C. Au bout de 12 h., on verse dans l'eau, chauffe à l'ébullition, filtre et lave. Ce colorant donne avec les mordants de chrome des nuances brun rouge. En remplaçant la β-nitroalizarine par la tétranitroanthrachrysone, on obtient des nuances bleues.

Préparation d'une phénazine rouge solide aux alcalis [*Noetzel*] (D. P. 101487, 10 mai 98-11 janvier 99).

Ces colorants s'obtiennent par l'action des méthylhalogénides sur le rouge de toluylène.

Ex. : On chauffe, dans un autoclave, à 170°-180° C. pendant une heure un mélange de 30 p. de rouge de toluylène ($C^{18}H^{16}N^4 + 4H^2O$), 15 p. d'iodure de méthyle et 80 p. d'alcool méthylique. Après refroidissement, on traite par un alcali en excès et distille l'alcool méthylique. On lave le colorant, dissout dans l'eau chaude et HCl et précipite le colorant par le sel et le chlorure de zinc.

Préparation de colorants soufrés, bruns, gris et noirs pour coton [*Bayer*] (D. P. 101541, 12 oct. 95-22 janvier 99).

Ce brevet a pour but la préparation de colorants pour coton par l'action du soufre et d'un sulfure alcalin ou d'un mélange de soufre et d'alcalis sur le β-naphtol, les **2-7, 2-6, 1-8, 1-5, 2-8** dioxynaphtalène à haute température.

Ex. : On commence à chauffer au bain-marie. un mélange de 1 p. de β-naphtol, 2 p. de soufre et 5 p. de sulfure de sodium. Lorsque la masse est homogène, on chauffe au bain d'huile à une température de 160° C. d'abord, puis on monte insensiblement à 250° C. et maintient pendant 2 ou 3 h. à cette température. Après refroidissement, on pulvérise la masse et dissout dans l'eau chaude. On filtre et évapore la liqueur filtrée à siccité. Ce colorant teint le coton en brun très foncé; il faut teindre en présence de potasse et de savon ou à froid en présence d'un sulfure alcalin. En remplaçant dans cet exemple le β-naphtol par les différents dioxynaphtalines mentionnés, on obtient des colorants qui teignent le coton en nuances variant du brun au noir.

Préparation de combinaisons solubles des colorants obtenus par condensation de la naphtazarine avec des amines aromatiques [*Badische*] (D. P. 101152, 13 mars 97-13 janv. 99).

Ces colorants de la naphtazarine et amines aromatiques sont rendus solubles par l'action des sulfites alcalins.

Ex. : On traite 800 k. de pâte 20 % du produit de condensation de la naphtazarine avec l'aniline par 200 k. de bisulfite de soude 38°B. et chauffe pendant 2 h. à 95° C. La pâte soluble obtenue peut servir directement à l'impression. On peut également transformer cette pâte en poudre en séchant à basse température.

On peut, dans l'exemple précédent, remplacer le bisulfite par des sulfites neutres ; on remplace alors les 200 k. de bisulfite par 300 k. de sulfite neutre.

Préparation de colorants par condensation de la naphtazarine avec les amines aromatiques [*Badische*] (D. P. 101525, 17 nov. 96-16 janv. 99). Voy. B. F. 270373 (*R. G. M. C.*, 1898, p. 200).

Préparation de colorants de la série du vert malachite [*Bayer*] (D. P. 101426, 17 déc. 97-2 janv. 99).

Ce brevet a pour but la préparation de nouveaux colorants de la série du vert malachite par condensation de l'ac. *o.*-toluylique ou ses homologues supérieurs avec des amines aromatiques tertiaires par l'action de l'oxychlorure de phosphore en présence de chlorure de zinc.

On n'est pas arrivé jusqu'à présent à préparer des colorants du triphénylméthane par l'action de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de zinc sur un mélange d'ac. benzoïque et d'amines aromatiques tertiaires. Mais en introduisant dans l'ac. benzoïque un groupe méthyle en position ortho par rapport au groupe carboxyle, c'est-à-dire en remplaçant l'ac. benzoïque par l'ac. *o.*-toluylique (méthylbenzoïque), on obtient des colorants intéressants.

Ex. : On ajoute à un mélange de 11 p. d'ac. *o.*-toluylique et 18 p. d'oxychlorure de phosphore, 70 p. de diméthylaniline, puis on chauffe. Lorsque la masse est liquide, on refroidit et introduit lentement, en remuant fortement, 20 p. de chlorure de zinc sec. On remue aussi longtemps que la temp. a des tendances à monter, puis on chauffe encore pendant 2 heures au b.-m. On délaye ensuite la masse dans l'eau bouillante, neutralise par la soude l'ac. muriatique libre et distille l'excès de diméthylaniline. On dissout le résidu dans l'eau bouillante, acidule avec un peu d'ac. acét. et précipite le colorant sous forme de paillettes cristallines jaunes, par le sel. Ce colorant teint le coton tanné et la laine en nuances bleues solides à la lumière et aux alcalis.

Préparation d'un colorant substantif vert [*Lepetit Dollfuss, à Milan*] (D. P. 101577, 18 janv. 96-19 janv. 99).

Ce colorant s'obtient par l'action des sulfites alcalins sur les *p.*-amino et nitrophénols en présence de sels de cuivre. Ce colorant est très solide et se laisse ronger en blanc.

Ex. : On prépare une solution de 19 k. de NaOH, 17 l. d'eau et 17,5 k. de soufre, puis on ajoute, en agitant bien, 12 k. 5 de *p.*-nitrophénol et 4 k. 7 de sulfate de cuivre dissous dans 30 l. d'eau. On chauffe jusqu'à apparition d'un fort dégagement de NH^3 ; à ce moment, la masse épaissit et on laisse

Digitized by Google

alors monter la temp. à 210° C. sans agiter. On laisse refroidir et concasse le produit. Le colorant se dissout très bien dans l'eau et teint le coton non mordancé en vert, nuance très solide résistant aux alcalis et à la lumière. En passant le coton teint en vert dans un bain oxydant, la nuance passe au bleu foncé.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS (Cl. 8).

Fournisseur automatique pour les machines de teinture et d'apprêt [*A. Schmidt, à Berlin*] (D. P. 98804, 14 juin 96-17 août 98).

Se rapproche des machines système Wittle; le point saillant consiste à établir l'équilibre stable entre la pression résultant de l'action de l'étoffe tendue sur les rouleaux-guides et la tension d'un contrepoids S; à cet effet, ce poids est mobile dans une coulisse fixée au châssis à suspension F (fig. 54-56).

Le tissu (A) passe entre les deux rouleaux (B) et (C), après avoir été tendu uniformément par les cames (D) et (E); (B) et (C) sont fixés dans le châssis (F), dont les pivots sont mobiles dans une pièce métallique en forme de fer à cheval (J), le ressort (M) presse le rouleau (C) contre (B); celui-ci est plus court que (C), mais sur le même axe est fixé le disque (N) (fig. 3) dont le mouvement de rotation circulaire est limité par la bielle régulatrice (O). Le châssis F est relié à la pièce à coulisse (R), dans laquelle se meut le contrepoids (S).

En supposant qu'une machine à teindre ou à apprêter soit pourvue de deux fournisseurs, les lisières du tissu seront guidées par eux; lorsque la marchandise se meut dans le sens de la flèche (1, fig. 54), le contrepoids est déplacé du côté gauche, par suite le châssis (F) a la tendance à s'incliner de ce côté.

Fig. 54.

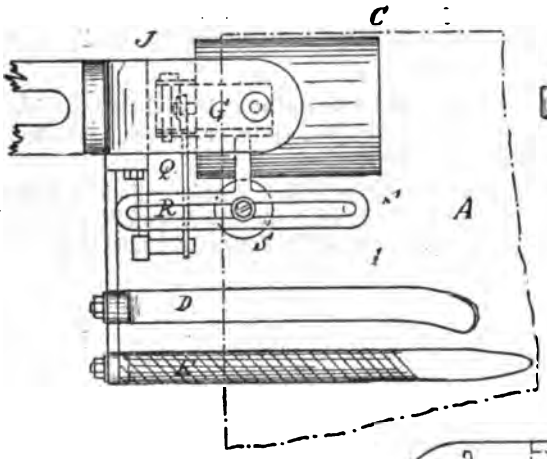
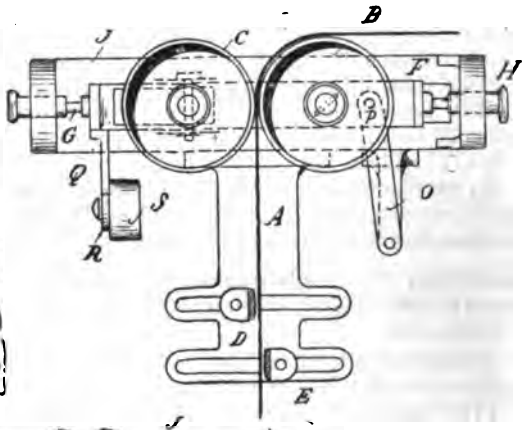


Fig. 55.



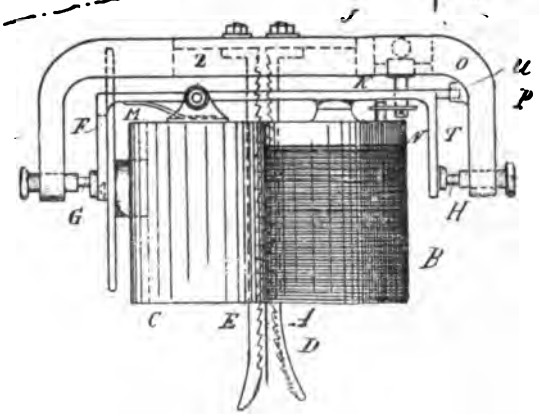


Fig. 56.

Le tissu fera reprendre à (F) la position horizontale, tant que les lisières ne touchent pas le disque mobile (N); aussitôt que ce contact a lieu, il en résulte une tension subite des lisières entre les deux rouleaux, parce que le mouvement de rotation de (N) est limité. Par suite, l'axe du châssis est incliné par rapport à la direction du mouvement du tissu, les lisières quittent le disque (N) pour se replacer entre B et C et (F) reprend sa position horizontale.

Procédé pour rendre les tissus imperméables à l'aide d'une solution d'asphalte additionnée de vaseline [*Ch. Baswitz*] (D. P. 100700, 27 avril 1897-26 nov. 1898, addition à 94172, du 5 mai 1895).

Le brevet principal préconise l'emploi d'une solution d'asphalte et de vaseline; l'inventeur a trouvé qu'une addition de paraffine à ce mélange augmente l'imperméabilité et la souplesse du tissu.

On mélange, par fusion, 2/3 d'asphalte et 1/3 de paraffine, en y ajoutant jusqu'à 25 % du poids total de vaseline, renfermant elle-même 2/3 d'huile de vaseline et 1/3 de paraffine, de stéarine ou de cire d'origine végétale ou animale. Le tout étant mélangé, on dissout à l'aide du poids quadruple d'un dissolvant comme le benzène, l'huile de térébenthine, le naphte, etc. et c'est cette solution qui sert à imprégner les tissus.

Ainsi 100 p. du liquide renferment :

Digitized by Google

10,4	parties	d'asphalte.
5,2	—	de paraffine.
4,2	—	de vaseline.
80,2	—	de benzène.

Deux éprouvettes cylindriques, dont l'une était fermée par un échantillon imprégné d'après le brevet principal, l'autre par un tissu préparé d'après le brevet additionnel, ont permis d'établir la valeur relative de l'imperméabilité :

Le premier tissu était traversé par une colonne d'eau de 6 centimètres au bout de 1 heure. Le second était encore imperméable pour 10 centimètres d'eau au bout de 24 heures et n'était traversé par l'eau qu'à une hauteur de 15 centimètres au bout de 3 h. 1/2.

Gaufrage des tissus à l'aide de faux fils [*Crépet et Ratiguier*] (D. P. 100312, 10 fév.-19 nov. 1898).

Pour obtenir des dessins en relief et en creux, les inventeurs se servent de faux fils cousus dans l'étoffe dans deux directions perpendiculaires l'une sur

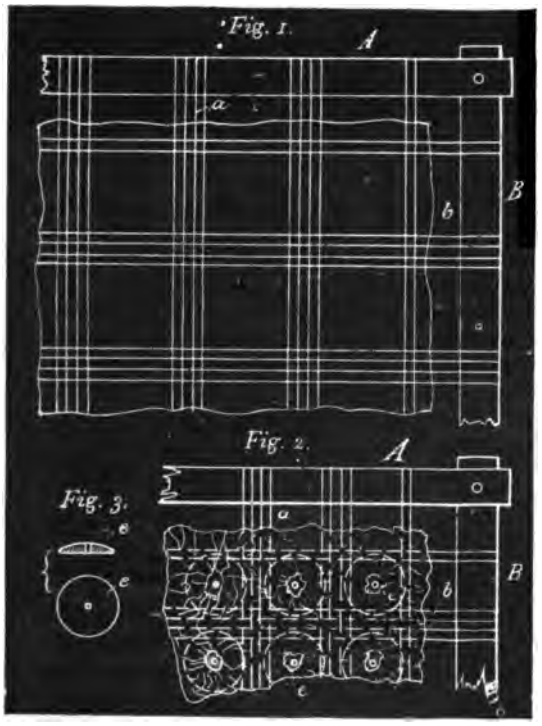


Fig. 57.

l'autre ; les extrémités de ces fils sont fixées sur un châssis rectangulaire; par une légère tension de ces fils, on provoque la formation de plis encadrant des carreaux en creux, dans lesquels on place des boutons-moule de forme quelconque. On soumet ensuite les faux fils à une tension plus forte, de façon que les boutons se dessinent nettement en relief, puis on fixe ces dessins par un vaporisage (fig. 57).

Appareil à décatir [*J. Terry*] (D. P. 98941, 8 août 1898).

Cet appareil a pour but de faciliter le décatissage des pièces à petites dimensions qu'on ne pourrait décatir dans les appareils en usage; à cet effet, on place le tissu sur une toile poreuse sans fin B, qui le transporte d'abord dans la boîte à vapeur A, le

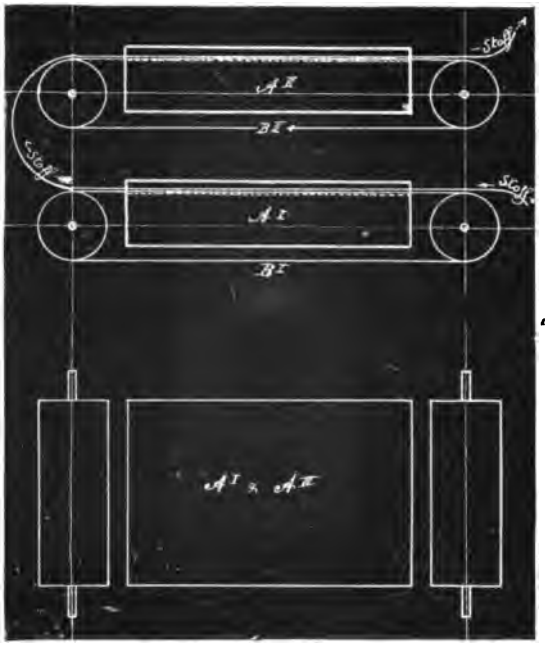


Fig. 58.

cède ensuite à la toile sans fin B qui traverse la boîte A en entraînant le tissu à décatir (fig. 58).

Rouleau en papier pour calandres et machines à satiner [*Schmidt*] (D. P. 100313, 5 mars-7 nov. 1898).

Les rouleaux presseurs en papier des calandres, etc., présentent le grand inconvénient de se détériorer

Fig. 59.

très vite par suite du contact avec les rouleaux en acier chauffés; l'inventeur remplace l'axe en fer plein par un tube traversé par un courant d'eau froide.

La figure 59 représente la partie du rouleau munie du tube de sortie de l'eau; il est avantageux de faire

Digitized by Google

circuler l'eau sous pression, les expériences de l'auteur ayant démontré que l'absorption de la chaleur est plus prononcée dans ce cas.

Appareil à vaporiser [*Esser et Scheider à Reichenberg* (Autriche)] (D. P. 99354, 1er déc. 1897-19 sept. 1898).

Le but du perfectionnement est de soumettre le tissu aussi longtemps que possible à l'action de la vapeur et permettre le passage direct à d'autres machines A cet effet, le cylindre à vapeur (*a*) porte

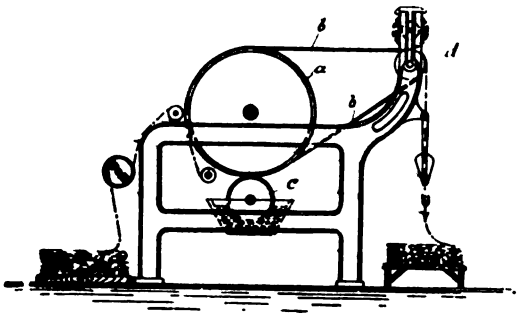


Fig. 60.

une toile en feutre sans fin (*b*); le rouleau (*c*), qui plonge dans l'eau, est destiné à humecter constamment le feutre (*b*) et par suite à faciliter le vaporisage du tissu entraîné par la toile sans fin; l'avantage le plus marqué de cette disposition consiste en ce que le vaporisage a lieu non seulement sur le cylindre chauffé (*a*) mais encore durant tout le trajet entre (*a*) et (*d*) par suite du contact avec le feutre encore humide et chaud (fig. 60).

Pince pour machines à sécher, à ramer, etc. [*W. Mather*] (D. P. 99241, 8 juillet 1897-13 sept. 1898).

C'est un perfectionnement de la machine décrite dans le brevet allemand 46845.

Afin de faciliter le dégagement du tissu tendu par

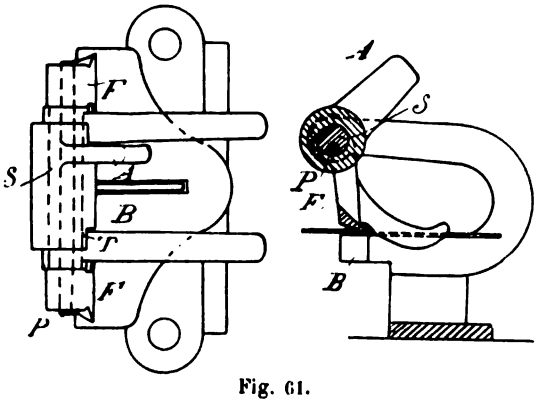


Fig. 61.

l'effet d'une pince F, mobile autour d'un pivot (P) excentrique par rapport à l'arbre de couche S, cette pince peut encore se déplacer de bas en haut. S est entouré d'un manchon métallique auquel est fixée la pièce (A) (fig. 61).

La pince (F) est munie d'un buttoir (E) pourvu d'une échancrure (*e*) du côté du tissu; le buttoir permet de fixer automatiquement la pince sur les lisières du tissu.

Le manchon dépasse en (T) l'arbre de couche S et il est pourvu d'une disposition qui permet de mettre sa position en rapport avec la nature du tissu.

Lorsque le tissu n'a pas sa position normale dans le système, la pince ne pourra fonctionner et elle ne saisira les lisières du tissu que lorsque celles-ci lui permettront de retomber. Sans dégager la pince, on renverse le levier A, ce qui a pour effet de faire remonter le pivot (P) qui entraîne la pince (F).

Perfectionnement dans la construction des rouleaux en papier pour calandres, etc. [*Haubold jeune, à Chemnitz*] (D. P. 99401, 11 fév.-13 sept. 1898).

Les rouleaux en papier employés pour calandres, etc., présentent l'inconvénient de se détériorer rapidement lorsqu'ils sont soumis à une tempéra-

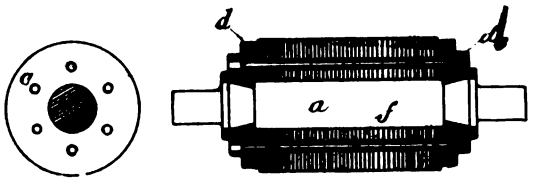


Fig. 62.

ture élevée; d'après l'inventeur, cet inconvénient résulterait de la dilatation de l'air emprisonné entre les disques de papier lors de la fabrication. Pour y remédier, il propose de pratiquer des conduits de circulation pour l'air dans les rouleaux, par exemple en employant des disques troués en (*c*) avant leur superposition sur l'axe (*a*); pour faire correspondre ces ouvertures, on y passe un tube métallique (*f*) qui pourra être retiré après le pressage; ou bien ce tube reste incorporé au rouleau; dans ce cas (*f*) est lui-même percé de trous pour faciliter le passage de l'air emprisonné.

BREVETS ANGLAIS

BREVETS ACCORDÉS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Prépar. de substances actives non coagulables par l'action de la formaldéhyde sur les glandes thyroïdes et autres organes** [*Institut. pharmaceut. L. W. Gans*] (E. P. 29061, 8 déc. 97-12 nov. 98).

Prépar. d'oxalates par l'action de carbonates sur les formiates [*M. Goldschmidt*] (E. P. 26172, 10 nov. 97-5 nov. 98). Voy. *R. G. M. C.*, II, 198, B. F. 272084.

Procédé de production de sels de guanidine [*Goldberg, Siepermann, Flemming*] (E. P. 29308, 10 déc. 97-29 oct. 98).

On décompose, à chaud, le sulfocyanure d'ammoniaque en présence de sels ou d'oxydes de métaux lourds dans une atmosphère de gaz ammoniaque sous la pression ordinaire ou sous une pression plus élevée.

Ex. : On chauffe, à 190° C., dans une atmosphère de NH^3 un mélange de 76 k. de sulfocyanure d'ammoniaque avec 41 k. ZnO, 139 k. $PbCl^2$ et 80 k. de char-

Digitized by Google

bon en poudre. On extrait le chlorhydrate de guanidine formé avec de l'eau.

$$2NH^4CNS + ZnO + PbCl^2 + 2NH^3 = 2(C^3H^5.HCl) + ZnS + PbS + H^2O$$

Perfectionn. à la fabrication de l'ac. acétique [*Scott*] (E. P. 223, 4 janv.-29 oct. 98).

On décompose les pyrolignites par HCl ou H^2SO^4 *dans le vide.*

Procédé de production de l'ac. acétique [*H. Plater Syberg*] (E. P. 233, 4 janv.-17 déc. 98).

Au lieu de traiter les acétates alcalins par un acide minéral, on électrolyse leur solution aqueuse dans une cuve séparée en deux compartiments par une cloison poreuse. L'anode est en fer, la cathode aussi ou en cuivre. On enlève l'alcali formé à ce dernier pôle et sépare la solution d'acétate ferreux formée à l'anode. Par contact avec l'air, celui-ci se change en sel ferrique que l'on décompose à l'ébullition en présence d'acétate alcalin, en hydrate de sesquioxyde de fer que l'on sépare par filtration et en acide acétique que l'on isole par distillation.

Fabrication de composés solubles avec la caséine du lait [*A. Backhaus*] (E. P. 30877, 31 déc. 97-17 sept. 98).

Nouveau procédé de préparation des albumoses par l'action d'acides organiques sur les albuminoïdes [*Bayer*] (E. P. 1827, 24 janv.-17 déc. 98).

Préparations solubles dans l'eau de glycérophosphates et d'albuminoïdes [*Bauer et C°*] (E. P. 1541, 19 janv.-3 déc. 98).

Production de phloroglucine et homologues [*Cassella*] (E. P. 445, 6 janv.-3 déc. 98). Voy. B. F. 273830, *R. G. M. C.*, **2**, 332.

Le brevet anglais revendique aussi la préparation des mono, di et triméthylphloroglucines au moyen des triaminotoluène, etc., correspondants.

Manufacture de benzaldéhyde et de ses dérivés *o.*- et *p.*-nitrés [*Meister*] (E. P. 30118, 20 déc. 97-12 nov. 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, B. F. 273423.

Préparation de *p.*-azo et de *p.*-azoxybenzaldéhydes *o.*-sulfonées [*A. G. Green et A. Meyenberg*] (E. P. 1431, 18 janv. 98-7 janv. 99).

Dans le D. A. 9906 (qui vient d'être refusé), Friedländer décrit la préparation de *p.*-nitro-*o.*-sulfobenzaldéhyde (?) par l'oxydation au moyen de permanganates des couleurs obtenues par condensations alcalines du *p.*-nitrotoluène-*o.*-sulfoné (curcumine, etc.). En employant la quantité de permanganate qui se décolore immédiatement, les auteurs ont obtenu une azoxy ou azobenzaldéhyde sulfonée (et peut-être carboxylée), qui diffère de la vraie *p.*-nitro-*o.*-sulfobenzaldéhyde par : *a*) elle est précipitée de sa solution aqueuse par addition de sel; *b*) la laine l'absorbe au bouillon (b. ac.) et se développe ensuite en brun orangé par immersion dans une sol. acétique de phénylhydrazine; *c*) sa phénylhydrazine se dissout dans H^2SO^4 en vert bleuâtre au lieu de jaune brunâtre.

La réaction générale pour la préparation de ces azoaldéhydes est la suivante :

$$R.N:N[O].C^6H^3(SO^3H).CH:CH.C^6H^3.(SO^3H).N:N.[O].R + O^2 = 2R.N:N[O].C^6H^3(SO^3H).CHO$$

Ex. : A la sol. de 65 k. de *chrysophénine* (sans sel) dans 4000 l. d'eau, on ajoute à 0-5° C. la sol. froide de 20 k. de permanganate de potassium dans 400 l. d'eau. Quand l'oxydation est complète on chauffe, sépare MnO^2 et précipite l'aldéhyde de la sol. filtrée par addition de sel.

$$\begin{array}{l} CH.C^6H^3.(SO^3H).N^2.C^6H^4OC^2H^5 \\ \| \\ CH.C^6H^3.(SO^3H)N^2.C^6H^4OH \end{array} + O^2 = \begin{array}{l} CHO.C^6H^3(SO^3H).N^2.C^6H^4OC^2H^5 \\ | \\ CHO.C^6H^3(SO^3H)N^2.C^6H^4OH \end{array}$$

On peut oxyder de la même manière le jaune de Hesse et l'orangé de Mikado (etc.), qui donnent probablement

$$CHO.C^6H^3.(SO^3H).N^2.C^6H^3(OH).COOH$$

et

$$CHO.C^6H^3.(SO^3H).N^2.C^6H^3(SO^3H).CHO$$

Ces produits sont fixés par la laine qui reste incolore ou devient jaune pâle, mais prend une nuance orangé brun à rouge brunâtre quand on la plonge dans une sol. de phénylhydrazine.

Procédé de production d'ortho-sulfochlorure de toluène par l'action du chlore sur les sels de l'ac. toluène ortho-sulfonique en présence de phosphore et d'un dissolvant pour ce dernier [*Hauff*] (E. P. 11078, 14 mai-23 déc. 98).

On emploie, comme dissolvant, le sulfure de carbone. Ce procédé éviterait la préparation préalable du pentachlorure de phosphore généralement employé. Voici les proportions indiquées :

Sel du toluène orthosulfoné (solide)	39	kilogr.
Phosphore	3	—
Sulfure de carbone	50	—
Chlore	18	—

Le phosphore ne servirait que de véhicule pour la transmission du chlore (?) qui se ferait suivant l'équation :

$$2C^6H^4\begin{cases} CH^3 \\ SO^3Na \end{cases} + P + 5Cl = 2C^6H^4\begin{cases} CH^3 \\ SO^2Cl \end{cases} + 2NaCl + PO^2Cl$$

Préparations de fer et d'albumine [*Wülfing*] (E. P. 4211, 19 fév. 98-14 janv. 99).

On coagule les matières albumineuses (albumine, caséine, somatose), en présence de composés de fer de sels de dérivés nitrosés (composé de fer de l'α-nitroso-β-naphtolmonosulfonate de sodium ou vert naphtol) en acidifiant et chauffant. Les composés de fer du produit ne s'enlèvent ni par l'eau ni par l'action d'un acide (0,2 à 0,3 °/₀ HCl) mais se dissolvent facilement dans les solutions alcalines.

Ces composés sont destinés à servir de ferrugineux; étant insolubles, ils n'attaquent pas les dents ni la membrane muqueuse de l'estomac, mais se dissolvent dans les liquides intestinaux.

MATIÈRES COLORANTES.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Prépar. de mat. col. vertes et vert bleu solides aux alcalis de la série du triphénylméthane** [*Poirier*] (E. P. 29691, 14 déc. 97-12 nov. 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 334, add. à B. F. 268172.

Manufacture de mat. colorantes et produits intermédiaires [*A.-G. Green, R.-J. Lévy et Clayton*] (E. P. 4045, 17 fév. 98-7 janv. 99). Voy. B. F. 276007, *R. G. M. C.*, **2**, 393.

Digitized by Google

AZOIQUES. — **Production de nouvelles mat. col. jaune orangé pour laine par combinaison des hydrazines avec les dérivés de la β-oxy-α-naphtoquinone** [*Actien Gesellschaft*] (E. P. 676, 10 janv.-12 nov. 97). Voy. B. F. 273967 (*Ind. chim.*?) *R. G. M. C.*, **2**, 333.

Préparation de matières colorantes azoïques basiques contenant le groupe de la pyridine [*Meister*] (E. P. 4545, 23 fév. 98-7 janv. 99).

Pour préparer ces nouveaux colorants, on se sert comme base diazotable des amidobenzylpyridines que l'on obtient sous forme de chlorures par l'action du chlorure de nitrobenzyle sur les bases pyridines et réduction subséquente. Les diazos des nouvelles bases se combinent aux amines, phénols, etc. ; dans le cas où l'on emploie certaines amines, on peut rediazoter et copuler de nouveau.

Ex. : 1° 1 k. de chlorure double de *p*.-aminobenzylpyridine et de zinc dissous dans 20 l. d'eau est diazoté avec 1 k. HCl et 0,32 k. nitrite ; on ajoute à cette solution 550 gr. de *p*.-xylidine et sépare la couleur par addition d'acétate de sodium ;

2° 1 k. de la couleur précédente, poudre brun rougeâtre, est diazoté et combiné avec la quantité correspondante d'acéto-acétanilide (?) dissoute dans une lessive de soude. La mat. col. se sépare par addition d'acétate de sodium et forme une poudre jaune orangé.

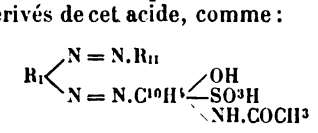
Les colorants dérivés de l'aminobenzylpyridine teignent le coton mordancé au tannin, le coton et la laine sur b. ac.

Colorants polyazoïques bruns teignant le coton sans mordants [*Sandoz*] (E. P. 5746, 9 mars 98-7 janv. 99). Voy. B. F. 275 733, *R. G. M. C.*, **2**, p. 398.

Prépar. d'ac. acétylamidonaphtolsulfonique γ et mat. col. dérivées [*Levinstein et Herz*] (E. P. 12118, 28 mai 98-28 janv. 99).

Ce « naphtacétol » sulfoné, mentionné parmi d'autres dans E. P. 12679[98] (*Ind. Chim.*) se prépare dans ce brevet de la même manière; aussi nous renvoyons à ce dernier brevet (*R. G. M. C.*, **2**, p. 479) d'après lequel d'ailleurs ce dérivé acétylé de l'ac. γ n'aurait qu'un intérêt secondaire.

Le brevet mentionne que certains colorants polyazoïques dérivés de cet acide, comme :



gagnent à être saponifiés.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Perfectionn. pour orner les tissus par impression [*J.-F. Hill et C° et S. Wrigley*] (E. P. 25948, 8 nov. 97-1er oct. 98).

On obtient de nouveaux (?) effets par l'impression de substances opaques sur un tissu de coton que l'on a rendu brillant par un mercerisage préalable.

Comme substances opaques peuvent s'employer : ZnO, $PbSO^4$, $BaSO^4$, kaolin, poudres métalliques, cellulose, celluloïd ou un mélange. On peut ajouter un fixateur : albumine, empois d'amidon, huiles, sol. de caoutchouc, gommes. On obtient des effets colorés par l'addition de pigments ou de mat. col.

Perfectionn. à la teinture et à l'impression de l'indigo [*W. Elbers*] (E. P. 509 et 6546, 7 janv. et 17 mars 98-3 déc. 98). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 270, l'article : *Gris à l'indigo*, p. 270.

Perfectionn. aux machines à teindre et blanchir les écheveaux de filés [*W.-H. Thorpe*] (E. P. 25564, 4 nov. 98-22 oct. 98).

Ces perfectionn. se rapportent aux machines de l'E. P. 19226[96] et consistent à donner aux transporteurs des écheveaux un mouvement de va-et-vient combiné avec un mouvement de haut en bas dans la cuve de teinture.

Procédé perfectionné (?) de teinture [*H. Laag, C. et M. Rutler*] (E. P. 29317, 11 déc. 97-5 nov. 98).

Le tissu est disposé dans un jigger où l'on verse lentement la solution de la mat. col. à teindre.

Il est préférable d'envoyer la solution du colorant sous la forme de jets dirigés sur le tissu en circulation. On obtiendrait ainsi des teintures plus uniformes que par la méthode ordinaire (mais le brevet ne dit pas avec quels colorants ?).

Nouvel appareil pour finir les tissus [*C. A. Delharpe*] (E. P. 30323, 22 déc. 97-5 nov. 98). — Voy. *R. G. M. C.* **2**, 205, B. F. 271550.

Matières colorantes produites sur la fibre. — Production et fixation simultanées sur la fibre des matières colorantes du groupe des quinone-oximes [*Kalle*] (E. P. 4534, 23 fév. 98-21 janv. 99).

Voy. B. F. 275705 (*R. G. M. C.*, **2**, p. 399), ainsi que l'article sur les *Sels-couleurs W* de la maison Kalle et les échantillons dans le numéro de février 1899 de la *Revue*.

Procédé pour produire sur la fibre, préparée ou non avec des phénols, les combinaisons de tannin, d'antimoine ou de chrome, des mat. col. contenant le groupe des quinone-imines en partant de leurs composants par la voie de l'impression [*Meister*] (E. P. 6056, 11 mars 98 28 janv. 99). Voy. B. F. 276 555, *R. G. M. C.*, **2**, p. 399, et addit. **3**, p. 98, et l'article *Bleus de nitroso*, *R. G. M. C.*, 1898, p. 460.

Perfectionn. à la préparation de linoléum incrusté [*C. H. Scott*] (E. P. 979 et 980, 13 janv.-23 déc. 98).

Machines pour l'impression du linoléum, etc. [*du même*] (E. P. 1214, 15 janv.-23 déc. 98).

Production d'effets variés par impression sur les tissus textiles [*F.-H. Schnaeider*] (E. P. 19645, 15 sept.-5 nov. 98).

On emploie deux rouleaux disposés l'un au-dessus de l'autre et sur lesquels sont gravés des dessins irréguliers et indéfinis. L'effet est produit par ces deux impressions superposées.

Si le tissu doit être uniformément coloré, pour éviter de le teindre on l'imprime avec un rouleau dont le dessin est invisible à l'œil nu, de façon que le fond du tissu fini semble avoir été teint.

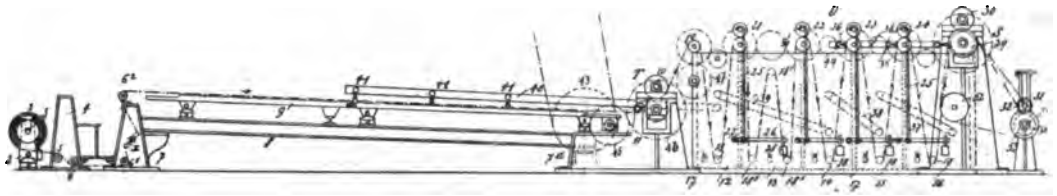
Perfectionn. aux machines à produire un

Digitized by Google

lustre permanent sur les tissus de coton [*F. Mommer*] (E. P. 526, 8 janv.-22 oct. 98).

Cette machine, qui doit servir au mercerisage des pièces de calicot sous tension et à effectuer le lavage subséquent, est représentée en vue longitudinale et en plan par les figures 63 et 64. La pièce à lustrer, imprégnée d'une solution de soude caustique (28 à 30° B. et à 10-15° C.) est placée sur une tige 1 sup-

Fig. 63.



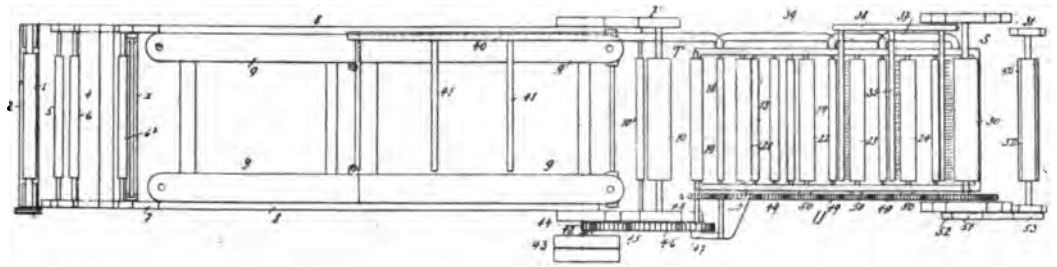


Fig. 64.

portée par un cadre 2 muni d'un disque 3 qui sert de frein ; la pièce est guidée et tendue suivant la chaîne par les rouleaux 5 et 6 sur le cadre 4 qui sert de siège à l'ouvrier qui surveille la machine (fig. 63).

Le tissu passe ensuite sur 6^1, 6^2 et le levier x qui sert à régler la tension ; le coton arrive maintenant sur le cadre tendeur où des vis g le saisissent et l'étendent dans la direction de la trame. Le tissu ayant atteint ses dimensions maxima reçoit en 41 un jet d'eau chaude qui enlève la majeure partie de l'alcali, il s'engage alors dans la calendre T, dont les deux rouleaux 10 en coton et 11 en métal (acier durci) sont maintenus l'un contre l'autre par une force hydraulique de 20-30 tonnes. Le coton subit un lavage complet dans la cuve U divisée en compartiments contenant de l'eau chaude (13 peut aussi renfermer H^2SO^4 dilué à 1° B.). L'appareil se termine par une autre calandre S qui fonctionne comme T (fig. 63 et 64).

Perfectionn. aux machines à teindre, merceriser, etc., les filés [*Dean, Knowles et Barker*] (E. P. 27435, 23 nov. 97-5 nov. 98).

Dans la plupart des machines proposées pour le

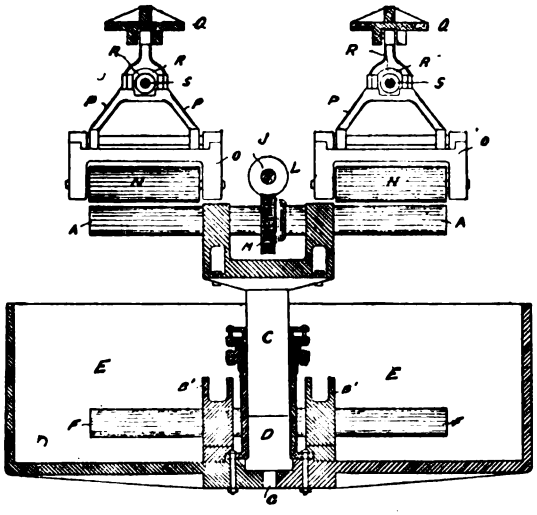


Fig. 65.

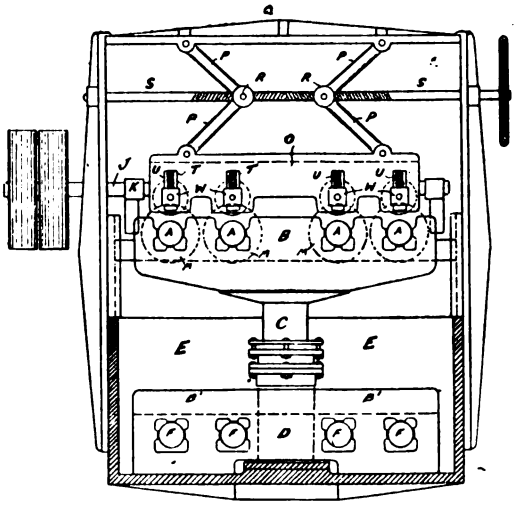


Fig. 66.

mercerisage des filés, on obtient la tension au moyen de vis qui éloignent les rouleaux sur lesquels les filés sont passés. Le principe de l'invention présente est d'obtenir cette tension en utilisant la force hydraulique. L'appareil (fig. 65) est formé de rouleaux A fixés sur un cadre B supporté par un bélier C. C peut glisser dans un cylindre D placé au milieu de la cuve qui contient le bain de teinture ou la lessive mercerisante. Sur ce cylindre D sont disposés les rouleaux inférieurs F. Les écheveaux à traiter sont placés sur AF, et au moyen d'une pompe qui communique avec la partie inférieure de D on force C et par suite les rouleaux supérieurs à s'élever pour obtenir la tension nécessaire.

Digitized by Google

Un arbre J donne aux rouleaux supérieurs un mouvement de rotation, par l'entremise d'un engrenage LM. Les rouleaux inférieurs sont entraînés par les filés tendus. Pour faciliter les opérations (mercerisage, teinture), on dispose au-dessus de AA des rouleaux mobiles N qui pressent contre les filés.

Méthode perfectionnée pour blanchir, teindre, laver, ou traiter les tissus et autres substances par des liquides [*Erban et Pick*] (E. P. 1634, 20 janv.-12 mars 98).

Pour obtenir une imprégnation régulière et par suite un traitement uniforme, on fait varier automatiquement la course du liquide en changeant son point d'arrivée et de départ dans la cuve. Ce procédé permet aussi d'abréger la durée des opérations.

Le principe précédent est mis en pratique au moyen de l'appareil représenté par les figures 67 et 68 en sections verticale et horizontale passant par le centre du cylindre A. Par un trou d'homme M, on introduit la marchandise que l'on dépose sur le double fond B après avoir déplacé le plateau supérieur D. La partie inférieure de l'appareil est ici divisée par des cloisons *w* en 3 compartiments KK^1K^2 qui communiquent par oo^1o^2 avec les tuyaux rr^1r^2. Le plateau D est aussi divisé en partitions ss^1s^2. Le liquide s'introduit par la tubulure supérieure R

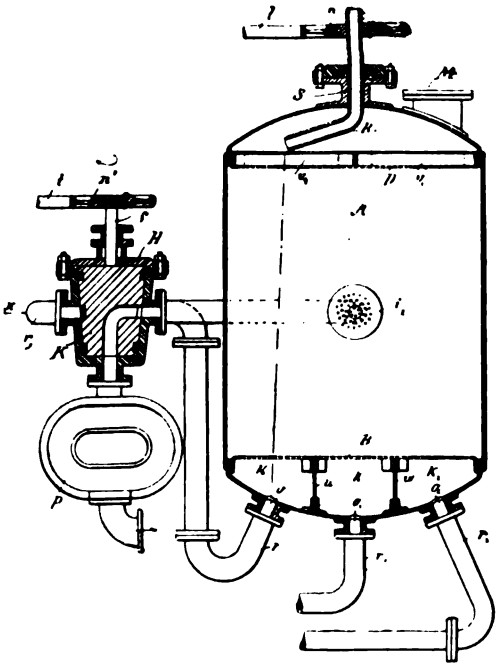


Fig. 67.

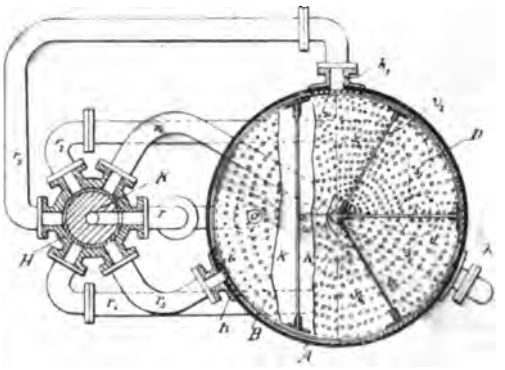


Fig. 68.

mobile autour d'un axe vertical. Dans la partie centrale du cylindre se trouvent plusieurs ouvertures ii^1i^2 auxquelles aboutissent des tuyaux $r^3r^4r^5$. Pour changer la direction du courant de liquide, on se sert d'une espèce de robinet à plusieurs voies; dans une caisse où se terminent les tubulures $r^1....r^5$, on a disposé une partie mobile K qui met successivement ces tubulures en communication avec une pompe P.

La pièce K reçoit son mouvement d'une poulie *n* fixée sur la tige *f*.

Le liquide que le tube R déverse sur les différents secteurs du plateau D doit donc voyager vers les six ouvertures *i* et *o* suivant la position de K.

Procédé pour mordancer les fibres avec un composé de chrome [*Oakes*] (E. P. 8108, 5 avril-25 juin 98).

L'oxyde de chrome est fixé sur les matières textiles par l'intermédiaire de tannin. La substance fibreuse immergée quelque temps dans une sol. de tannin est exprimée, puis introduite dans une sol. d'un bichromate alcalin à une température et pendant un temps variable selon la nature des fibres.

Rouleaux chauffés par un courant électrique pour sécher les tissus, le papier, etc. [*Snow*] (E. P. 15300, 12 juill.-1er oct. 98).

Procédé et appareil pour imprégner les bois et autres celluloses [*M. Bachert et D. Webster O'Neil*] (E. P. 10425, 1er mars-29 nov. 98).

Substitut du cuir, caoutchouc et autres substances flexibles [*C. Curtis*] (E. P. 8106, 5 avril-19 nov. 98).

Pâte de bois chimique sèche, 50-60; ciment de caoutchouc, 15; craie, 15; noir de fumée, 2,5; soufre, 2,5.

Perfectionn. aux machines à mangler hydrauliques pour finir les tissus [*H. Cameron et J. Mac Larren Molloch*] (E. P. 30052, 20 déc. 97-26 nov. 98).

Procédé perfectionné pour la préparation de soie artificielle à l'aide de solutions cupro-ammoniques de cellulose [*Pauly*] (E. P. 28631, 4 déc. 97-3 déc. 98). — Voy. D. P. 98642, *R. G. M. C.*, **2**, 474.

Perfectionn. à la préparation d'une substance textile au moyen de viscose [*C. H. Stearn*] (E. P. 1020, 13 janv.-23 déc. 98).

On envoie la solution de viscose (E. P. 8700[97]) en filets minces dans une solution précipitante où l'on abandonne 6 à 12 heures. Une sol. de chlorhydrate

Digitized by Google

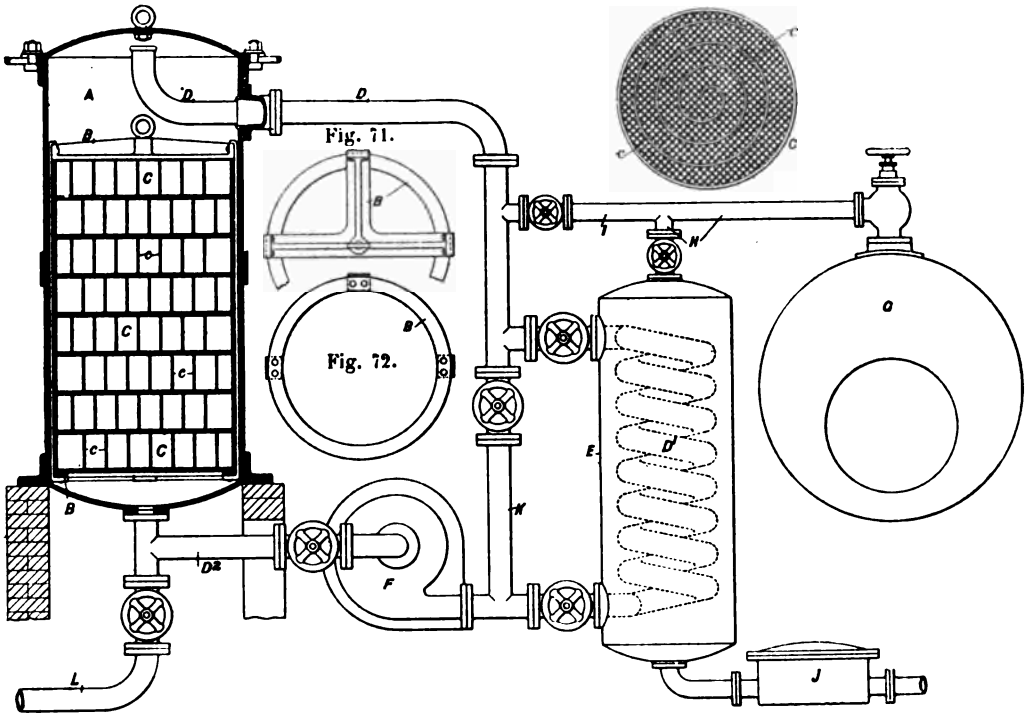
d'ammoniaque (D = 1,05 à 1,06) donne les meilleurs résultats. On complète la décomposition du sulfocarbonate en passant le produit dans une sol. bouillante du même réactif. On purifie ensuite la cellulose par l'action de solutions de Na^2CO^3, puis d'hypochlorites. On lave, puis sèche sous tension.

L'état de transparence et de lustre du produit n'est pas indiqué.

Perfectionn. aux traitements des fibres végétales (Chinagrass) [*C. Wetherwax*] (E. P. 28491, 2 déc. 97-29 oct. 98).

Pour dégommer le chinagrass et d'autres fibres végétales, l'auteur emploie le produit de la saponification de graisse contenant un excès de corps gras et additionné de glycérine. Pour le préparer, on introduit 130 kg de suif chauffé à 60 °C. dans une sol. de 20 kg de soude caustique dans 80 kg d'eau à 30° C.; quand la saponification est terminée, on ajoute de nouveau 100 kg de suif, puis 300 kg d'eau et enfin un mélange de 30 kg de glycérine et de 80 kg d'eau; on dilue l'émulsion avec 40 à 80 fois son poids d'eau avant l'emploi. Le traitement s'effectue en chauffant une heure à 160° C. sous pression; on lave à l'eau et termine par l'action d'une solution contenant 2 % NaOH et 6 % Na^2CO^3 prolongée pendant deux heures sous une pression de 4 atm. 1/2. On fait suivre par un lavage à l'eau.

Fig. 69. Fig. 70.



L'auteur emploie l'appareil dessiné en élévation et en plan par les figures 69 et 70. Le récipient A est capable de résister à une pression de 7 atm.; il est muni d'un double fond B sur lequel on empile des paniers C (fig. 71-72) en toile métallique de cuivre. Ces paniers contiennent une portition en spirale D autour de laquelle on place la fibre. Le tube DD amène la liqueur à la partie supérieure. On peut chauffer cette liqueur en la faisant passer dans un serpentin D, chauffé avec la vapeur d'eau formée dans la chaudière G et qui sert aussi à obtenir la température et la pression nécessaires au traitement dans le cylindre A.

Perfectionn. pour donner aux tissus textiles un aspect brillant [*Th. B. Powell*] (E. P. 29842, 16 déc. 97-15 oct. 98).

On traite les tissus par le produit obtenu en chauffant de la gélatine gonflée dans l'eau froide pendant 12 heures avec de la glycérine (8 pour 8 de gélatine sèche) et de l'aldéhyde formique (1 p.).

Les tissus ainsi préparés ont une apparence d'émail comme le tissu américain.

(Ce procédé rappelle la formation de la *soie* Vanduara. *R. G. M. C.*, **3**, p. 58.)

Méthode de blanchiment des substances textiles par l'électrolyse [*J. G. A. Rhodin*] (E. P. 3749, 15 fév.-3 déc. 98).

L'auteur remplace les anodes de C de l'appareil de l'E. P. 21509[96] par Fe, Ni.

Préparation de papiers présentant des dessins imprimés ou en relief sur un fond irisé [*Soc. A. Roudillon et C°*] (E. P. 12584, 4 juin-9 oct. 98).

Les papiers recouverts d'irichromatine d'après la E. P. 10901[97] [*R. G. M. C*, **2**, 289) sont ensuite imprimés ou gaufrés.

Méthode perfectionnée pour produire des effets irisés sur le papier et autres substances [*S. H. et J. C. Musgrave*] (E. P. 24506, 22 oct. 97-1er oct. 98).

Le papier recouvert d'un mélange de solutions d'ac. tannique, d'émulsion de lichens (*Irish Moss*) et de mat. col. ($NiSO^4$,$CoSO^4$, campêche, safran, bleu de Chine), est passé dans une chambre contenant NH^3 gaz. Les effets irisés obtenus seraient de toute beauté.

Digitized by Google

Perfectionn. aux appareils à dégraisser les écheveaux [*Ormondroyd et Mitchell*] (E. P. 24468, 22 oct. 97-22 oct. 98).

L'objet de ce brevet est de faire circuler les écheveaux d'une façon automatique dans les différentes cuves.

Les figures 73 et 74 sont la section et le plan de deux cuves. La fig. 75 est une section suivant *ab* (fig 73).

Les chaînes sans fin DD^2 guidées par les cylindres E et par F... F^5, traversent les différentes cuves; ces chaînes sont munies d'anneaux J qui soutiennent les tiges K sur lesquelles on place les écheveaux W; ceux-ci sont ainsi obligés de traverser les différentes cuves A. Celles-ci sont disposées sur des cadres B qui supportent aussi des rouleaux exprimeurs C. Pour faciliter le déplacement des écheveaux, on ajoute des liens obliques R.

Fig. 73.

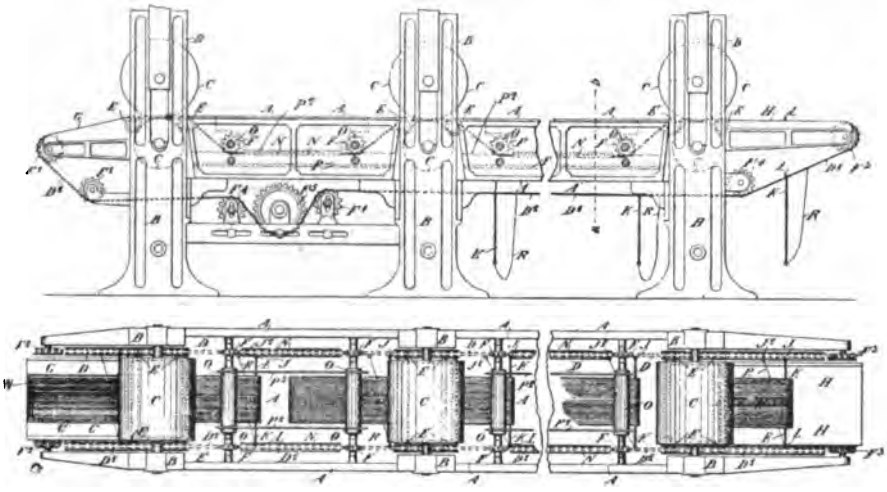


Fig. 75.

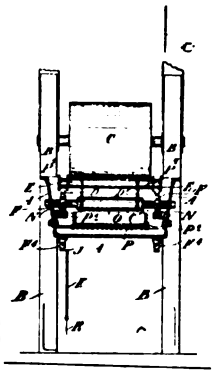


Fig. 74.

Procédé et appareil pour coller le papier [*Langley, Whittingham, Harris*] (E. P. 28932, 8 déc. 97-8 déc. 98).

Perfectionn. relatifs à la préparation de la ramie [*J. Longmore*] (E. P. 704, 705, 706, 10 janv. 98-9 janv. 99).

Perfectionn. aux machines à exprimer et à mangler [*Entwisle et Kengon Ltd, R. W. et W. Kenyon, J. L. Sharrak*] (E. P. 336 et 338, 5 janv. 10 déc. 98).

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Perfectionnements apportés à la fabrication du tétracétate de cellulose [*Donnersmarck*] (B. F. 280248, 19 oct. 98-17 janv. 99).

On fabrique des esters de cellulose en mélangeant de la cellulose sans structure avec un sel de zinc ou de magnésie d'un acide gras élevé, ou aromatiquement substitué, et traitant le mélange par l'anhydride.

Méthode de traitement de la cellulose [*Bassel*] (B. F. 278061, add. du 9 nov. 98-10 février 99).

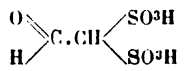
On traite la cellulose par l'ac. sulfurique à 10° B. (D = 1,075) à la température de l'ébullition et à l'air libre. Ce brevet rectifie quelques erreurs matérielles du brevet principal (1,180 pour 1,080), etc.

Préparation synthétique des corps albuminoïdes [*Sté Lilienfeld*] (B. F. 280462, addit. du 19 oct. 98-17 janv. 99).

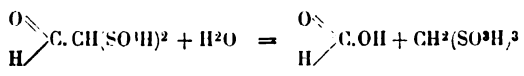
Fabrication des composés formaldéhydés de l'ac. urique et de leurs dérivés alcoylés [*Boehringer*] (B. F. 281728, add. du 2 nov. 98-28 janv. 99).

Production de divers produits chimiques en partant de l'acétylène [*Bayer*] (B. F. 282530, 24 sept. 98-26 janv. 99).

En faisant passer lentement, à 35-40° C., 1 k. d'acétylène sec dans 20 k. SO^4H^2 à 50 % SO^3, il se forme l'aldéhydedisulfonique :



que l'on isole à l'état de sel de baryum. Traité par les alcalis caustiques ou terreux (soude ou chaux) à l'ébullition, ce dérivé se scinde nettement en ac. formique et méthanedisulfo.



Préparation de l'ionone au moyen du citral et de l'acétone en utilisant le cyclo-citral comme produit intermédiaire [*A. Strebel*] (B. F. 282757, 5 nov. 98-2 fév. 99).

Fabrication d'éthers phénoliques basiques [*Cie Par.*] (B. F. 282879, 9 nov. 98-8 fév. 99).

A 50 p. de guaïacol et 230 p. d'ac. chloracétique dans 200 p. de pyridine, on ajoute, en refroidissant, 65 p. $POCl^3$ et chauffe 2 h. au bain-marie. La combinaison cristallise dans l'alcool et fond à 58-60°.

A 43 p. de chloracétyl guaïacol on ajoute 35 p. diéthylamine. On modère la réaction en refroidissant. La masse gélatineuse additionnée de CO^3Na^2 en solution est épuisée à l'éther. L'éther, agité avec de la soude pour enlever le guaïacol, est évaporé.

Digitized by Google

Le diéthylglycocolle-guaïacol se dépose en une huile que l'on purifie à l'état de bromhydrate que l'on fait cristalliser dans l'eau. Il fond à 208° C.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Fabrication de matières colorantes polyazoïques** [*Kalle*] (B. F. 282619, 2 nov. 98-28 janv. 99).

Pour copuler le diazosalicylique avec l'aminonaphtolsulfo K, il faut faire intervenir l'α-naphtylamine ou son dérivé β^3 ou β^4-sulfo.

Ex. I : On diazote 15 k. 5 d'aminosalicylique et on combine avec 24 k. 5 d'α-naphtylamine-β^4-sulfo de Na en présence de CO^3Na^2. Après la formation de la couleur, on acidule avec HCl et diazote à nouveau avec 7 k. nitrite. On verse le diazoazo dans le colorant formé à l'aide de 14 k. 5 d'α-naphtylamine et 34 k. 1 d'aminonaphtolsulfo K. On agite, chauffe, précipite par le sel, filtre, presse et sèche. La couleur teint la laine en vert noirâtre, à peine modifié par un chromage, mais gagnant en solidité.

Ex. II : On fait réagir le diazo de l'aminosalicylique + α-naphtylamine sur la couleur aniline + aminonaphtoldisulfo K.

Ex. III : On fait réagir le diazo de l'aminosalicylique + α-naphtylamine-β^4-sulfo sur la couleur aniline + aminonaphtolsulfo S.

Fabrication de matières colorantes azoïques basiques et solubles, dérivant de la safranine [*Cie Par.*] (B. F. 283013, 14 nov. 98-15 fév. 99).

Dans certaines conditions, on arrive à combiner 2 mol. de diazosafranine avec 1 mol. β-naphtol ; les colorants ainsi formés résistent mieux au lavage et aux alcalis que ceux formés mol. à mol. On part des diméthyl et diéthyl-phéno et tolusafranine, dont on diazote 2 mol. pour les combiner à 1 mol. β-naphtol en présence de soude.

Production de colorants dizazoïques secondaires noir, violet à noir bleu, au moyen des nitraminophénols [*Badische*] (B. F. 282958, 12 nov. 98-10 fév. 99).

Emploi, pour la formation d'azoïques solides à la lumière et couvrant bien, des nitro-aminophénols non sulfonés, dont les dérivés sulfoniques ont été protégés par le brevet 267829.

Colorants.	Couleurs dans l'eau.	Couleurs dans SO^4H^2	Teint la laine.
o.-amino-*p.*-nitrophénol + α-naphtylamine.			
+ β^1-naphtol-β^2-β^3-disulfo.....	Bleu.	Vert.	Noir bleu.
+ α^1-naphtol-α^2-sulfo.	Bleu.	Bleu vert.	Noir violet.
+ α^1 » α^2 » ..	Viol. bleu.	Vert.	»
+ α^1-α^4 dioxynaphtalène α^2-sulfo.....	Bleu.	Bleu vert.	Noir bleu.
p.-*o.*-amino-*p.*-nitrophénol + α^1-naphtylamine $\binom{\beta^3}{\beta^4}$sulfo.			
+ α-naphtylamine. ...	Viol. rouge	Vert bleu.	Noir violet.
+ β^1-naphtol-β^2-β^3-disulfo.....	Bleu.	Vert.	» bleu.
+ α^1-naphtol-α^2-sulfo..	Viol. bleu.	Vert bleu.	» violet.

ANTHRACÈNE. — **Fabrication d'oxyanthraquinones noires et d'acides oxyanthraquinones sulfoniques** [*Cie Par.*] (B. F. 282937, 11 nov. 98-10 févr. 99).

En chauffant les sulfo-anthraquinones avec les alcalino-terreux, on évite la formation de produits polyhydroxylés : 1° 15 k. α-anthraquinone disulfo de Na sont chauffés 24-30 h., à 170° C., en vase fermé avec 10 k. chaux éteinte dans 120 l. d'eau. La fusion, introduite dans 300 lit. d'eau, est portée à l'ébullition et précipitée par HCl ; la *m.*-oxyanthraquinone se sépare en pâte vert clair.

Ex. II. : L'α-anthraquinone disulfo, traitée de la même façon, fournit l'ac. anthraflavinique. En employant moins de chaux et chauffant moins longtemps, on obtient l'α-oxyanthraquinonesulfo.

Préparation de matières colorantes bleues tirant sur mordant au moyen des dinitroanthraquinones [*Badische*] (B. F. 269849, addition du 5 nov. 98-3 fév. 99).

On chauffe, à 140-170° C., avec SO^4H^2 à 45 %, au lieu de 120-130° et SO^4H^2 à 30-40 %. Les couleurs formées sont plus rouges et sont facilement solubles dans l'eau.

THIAZINES. — **Procédé de fabrication de l'acétyl-leuco-bleu méthylène et éthylène** [*Meister Lucius*] (B. F. 282578, 29 oct. 98-26 janv. 99).

On obtient un acétyl-leuco-bleu méthylène, différent de celui de Bernthsen (*Ber.*, **16**, 1028 ; *Ann.*, **230**, 150) en opérant comme il suit :

25 p. bleu méthylène, mélangés avec 25 p. d'ac. acétique glacial et 75 p. anhydride acétique, sont réduits avec 25 p. poudre de zinc. Après décoloration, on fait bouillir 2 h. On filtre, précipite par l'eau et fait cristalliser dans l'ac. acétique glacial. Puis l'acétyl-leucob-leu méthylène fond à 179-180° ; son picrate fond à 183° C.

TRIALPHYLMÉTHANE. — **Production de matières colorantes de la série du diphénylnaphtylméthane** [*Cie Par.*] (B. F. 282271, 19 oct. 98-16 janv. 99).

Contrairement au brevet 208330, on peut condenser avec les hydrols les naphtalène disulfo dans certaines conditions. Ex. : 27 k. de tétraméthyldiaminobenzhydrol, 39 k. naphtalène **2.7** disulfo de Na à 85 % sont mélangés et introduits en remuant dans 200 k. monohydrate. La masse chauffée au b.-m. (5 à 6 h.) jusqu'à solubilisation dans NH^3 dilué, on transforme en sel de chaux, puis oxyde.

Le colorant teint la laine en vert solide au lavage et à la lumière. On procède de même pour les autres hydrols et autres ac. sulfoniques de naphtalène.

Procédé pour produire des matières colorantes acides de la série du diphénylnaphtylméthane [*Cie Par.*] (B. F. 282128, 13 oct.-98-11 janv. 99).

12 k. 8 de naphtalène sont mélangés avec 27 k. tétraméthyldiaminobenzhydrol et versés lentement dans 200 k. SO^4H^2 à 20 % SO^3 ; on refroidit avec de la glace, on laisse quelque temps, puis chauffe plusieurs heures à 50-60° C. jusqu'à solution dans l'ammoniaque diluée.

En partant du tétraméthyldiaminodiphénylnaphtylméthane α ou β sulfo, on dissout son sel de soude dans 5 p. SO^4H^2 à 20 % SO^3 et opère comme d'habitude. Le leuco polysulfo est ensuite oxydé.

Le nouveau colorant teint la laine et la soie, sur bain acide, en vert égalisant bien.

Digitized by Google

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Procédé et machine pour sécher les tissus et le papier [*Fairbanks*] (B. F. 282404, 25 oct. 98-20 janv. 99).

B est une chambre fermée dans laquelle on fait le vide par le tuyau E; C C'C" sont des cylindres chauffés à la vapeur ou à l'huile; autour de ces cylindres circulent deux séries de rubans métalliques GG' qui passent sur des rouleaux libres NN'N", OO'O", etc. La figure 77 donne une vue agrandie de la garniture de perte à rouleaux.

L'emploi du vide facilite l'évaporation de l'eau, à basse température; le mouvement et la pression subis par le tissu facilitent ce résultat.

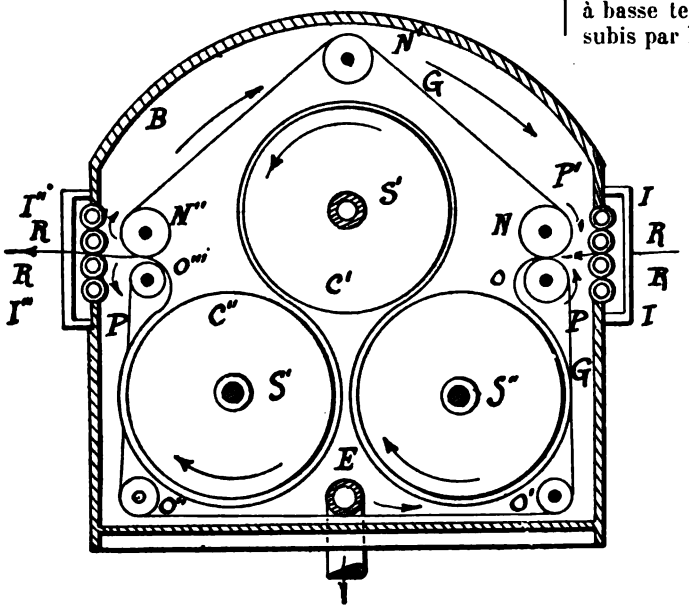


Fig. 76.

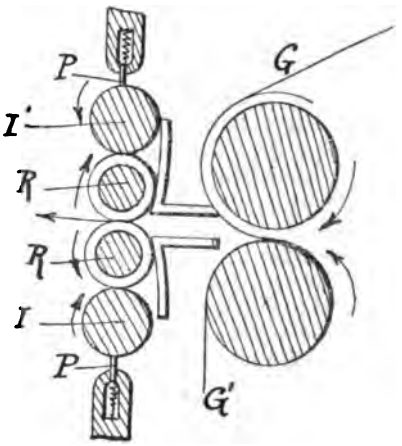


Fig. 77.

Procédé de teinture en pièces par la projection des produits employés dans l'industrie de la teinture [*Corron*] (B. F. 279462 add. du 15 sept. 98-16 déc. 98).

Pour les tissus forts, on emploie deux serpentins plats A et B, reliés par une chaîne C et faisant la même nombre de tours, par conséquent débitant le même quantité d'étoffe, qui conserve ainsi une tension

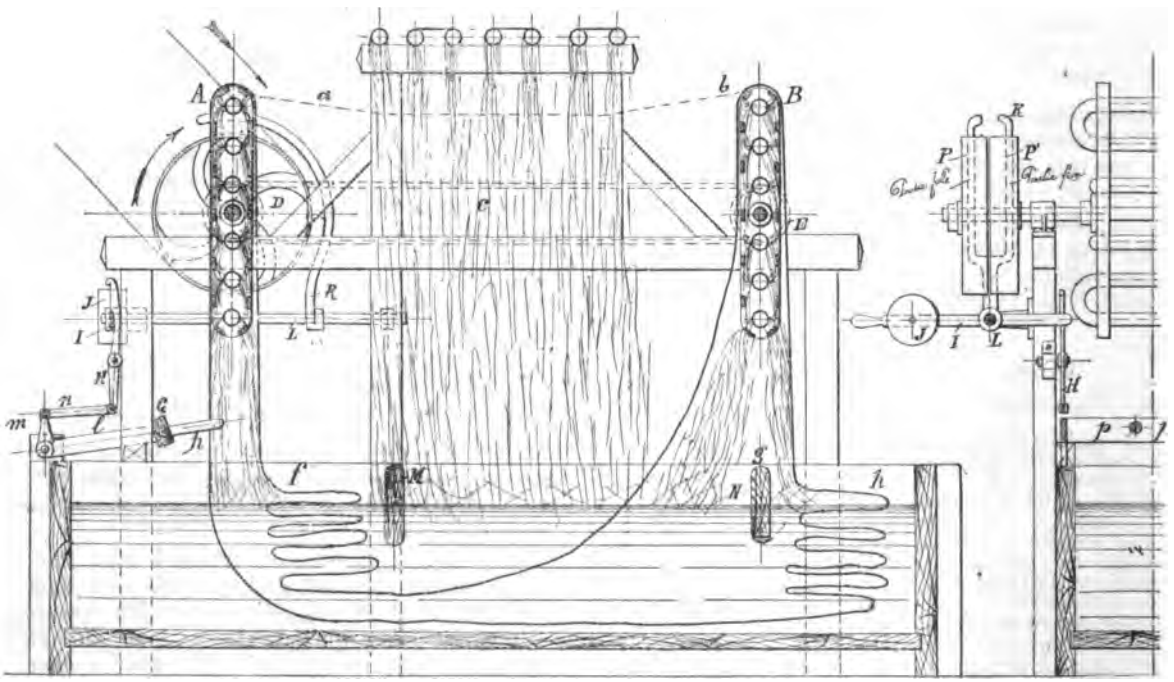


Fig. 78. Fig. 79.

égale. Un troisième serpentin horizontal projette le liquide sur la face extérieure de l'étoffe, tandis que les serpentins A et B le projettent sur la face intérieure. Les planches M N maintiennent les plis formés par l'étoffe. Une disposition particulière arrête la machine automatiquement s'il se forme un nœud.

Nouveau bac de teinture [*Vandenbroucke frères*] (B. F. 282691, 8 nov. 98-30 janv. 99).

Ce bac est construit en plaçant tous les bois verti-

Digitized by Google

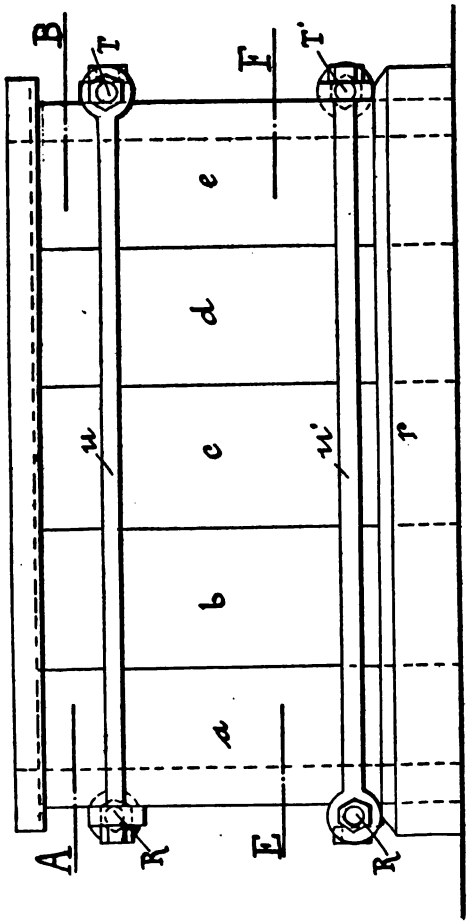


Fig. 80. — Élévation.

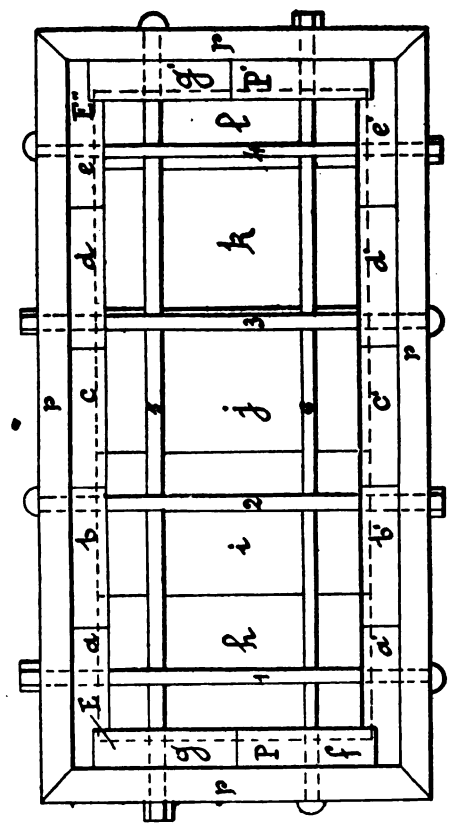


Fig. 81. — Coupe en dessous.

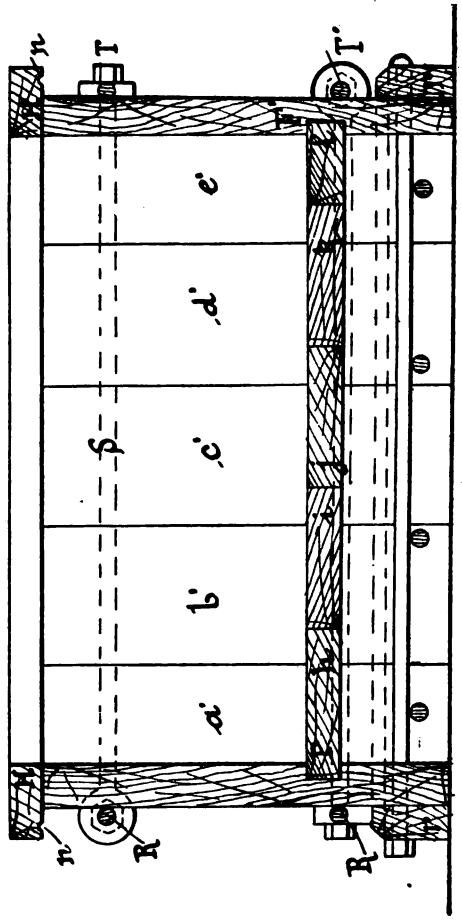


Fig. 83. — Coupe transversale.

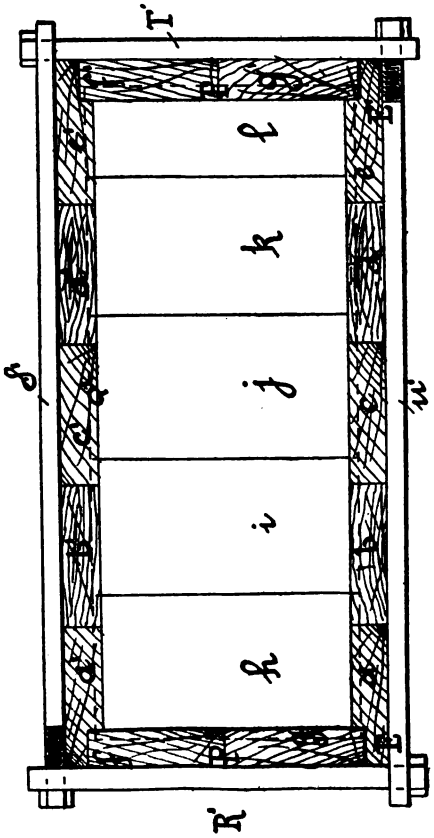


Fig. 82. — Coupe horizontale.

Fig. 80 à 83. — B. F. 282891. — Bac à teinture.

Digitized by Google

calement, les joints ne correspondant pas entre eux. Les figures 80-83 indiquent suffisamment la construction du bac sans qu'il soit besoin d'explication.

Production de colorations noires sur la fibre au moyen de bois de campêche [*Kalle*] (B. F. 282383, 24 oct. 98-20 janv. 99).

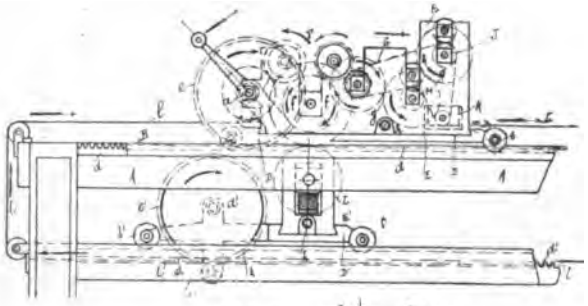
Ce procédé, qui convient surtout aux fibres animales, consiste à imprimer sur tissu un mélange d'extrait de campêche, de sel de fer et d'un ac. organique, puis à passer en nitrite par impression ou mattage.

IMPRESSION. — **Machine à imprimer en long** [*Jaehn*] (B. F. 278517, 2 juin-23 sept. 98).

Pour imiter l'impression à la main, on étend l'étoffe à imprimer sur une toile tendue, puis on y fait passer le rouleau imprimeur, contre lequel elle est pressée par un contre-rouleau guidé sous la toile de support.

La figure 84 est une vue latérale, la figure 85 un plan, la figure 86 une vue antérieure. Entre le côté A

Fig. 84.



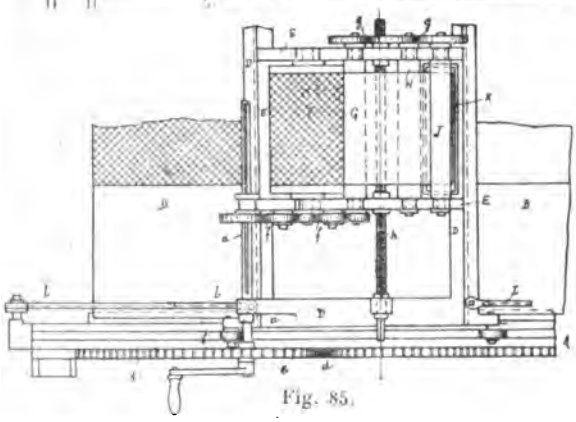


Fig. 85.

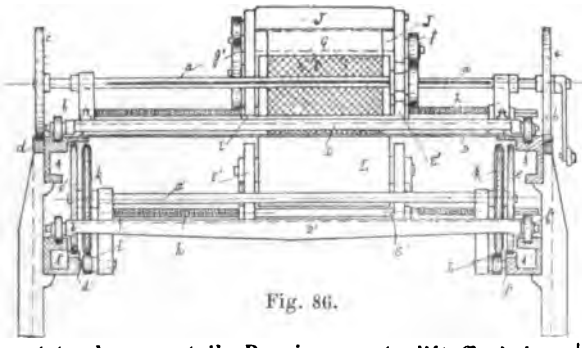


Fig. 86.

est tendue une toile B qui supporte l'étoffe à imprimer. Au-dessus de la toile est disposé un châssis D muni d'un arbre *a* et des galets *b* pour permettre à l'appareil de rouler dans des rails. Un chariot E est disposé sur D et peut se mouvoir transversalement. C'est ce chariot qui porte le rouleau imprimeur F avec l'appareil d'encrage, consistant, avec la toile d'encrage G, de deux paires de rouleaux preneurs H J et de l'encrier K.

Le rouleau imprimeur et les rouleaux d'encrage sont mis en mouvement à l'aide d'engrenages convenables commandés par l'arbre *a* qui porte une roue motrice *f*, disposée de façon à pouvoir être déplacée et à suivre les mouvements du chariot E. Le contre-rouleau L est monté sur un chariot E' qui peut être réglé sur le châssis D' dans le sens de la largeur de la machine, lequel châssis glisse sur des rails par des galets *b'*.

Un appareil de chauffage disposé au-dessous de la toile de support permet de sécher promptement l'impression.

L'étoffe ou plusieurs bandes étroites sont disposées dans le sens de la largeur de la machine sur la toile de support B. On règle l'appareil à imprimer, y compris le contre-rouleau qui suit automatiquement. Ensuite on fait passer, en tournant l'arbre *a*, les chariots D et D' sur les côtés A et A', c'est-à-dire que le rouleau imprimeur et le contre-rouleau roulent sur la toile garnie de l'étoffe à imprimer, en y laissant l'empreinte du dessin par la toile d'encrage G.

APPRÊTS. — **Nouveau genre de plissés dits « plissés vapeur »** [*Société lyonnaise de teinture*] (B. F. 279307, 4 juill.-15 oct. 98).

On imprime, sur tissu léger de soie pure, des bandes ou un dessin en long (bayadère) ou en large pékin avec un vernis inattaquable aux acides. Le tissu ainsi préparé est immergé 3 à 5 min., suivant la force du tissu, dans un bain acide, par ex. chlorhydrique D = 1140. On enlève ensuite le vernis avec de la benzine, on sèche et on vaporise fortement, puis on tend pour régulariser et fixer définitivement les plis.

Par la teinture et en ayant recours à l'action mercerisante des alcalis ou à des mordants, que l'on imprime avec la réserve, on peut obtenir toute une série d'effets colorés.

Nouveau système d'apprêt de tissus de toute sorte, pour sacs à engrais, produits chimiques et autres [*Grouchy*] (B. F. 276137, addition du 28 janv. 1899).

On fait un mélange de colle de pâte, dextrine bicarbonate (?) glycérine, savon de Marseille, sulfate antanique, kaolin et sulfate de baryte, dont on enduit les toiles.

AVIS

Association des industriels et chimistes teinturiers.

La réunion annoncée dans le dernier numéro de la *Revue* aura lieu le *jeudi* 6 *avril* à 2 heures, au Grand-Hôtel, 12, boulevard des Capucines, à Paris.

Tous les intéressés qui voudraient y assister n'ont qu'à en faire la demande au bureau de la *Revue* : il leur sera envoyé immédiatement une convocation.

LÉON LEFÈVRE.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

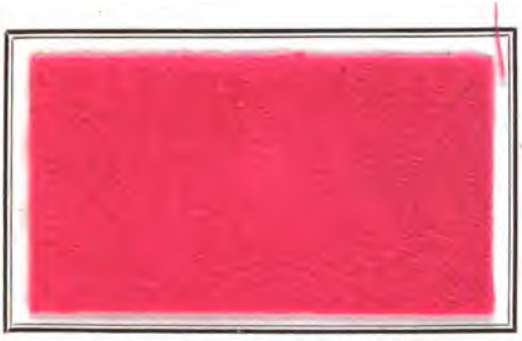
Imprimé à Corbeil, par ÉD. CRÉRÉ, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 28. Tome III. 1er Avril 1899.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VI.



N° 37. — **Rose de rosophénine 10 B** (*Clayton Cy*).

N° 38. — **Indochromine T** (*Sandoz*).

N° 39. — **Sétoglaucine** (*Geigy*).

N° 40. — **Sétocyanine** (*Geigy*).

N° 41. — **Azocarmin à l'acide B sur laine** (*Meister*).

N° 42. — **Éosine solide à l'acide G sur laine** (*Meister*).

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année — N° 29. — Tome III — 1er mai 1899

THÉORIE DE LA TEINTURE DE LA LAINE

Par M. le Dr Cam. GILLET.

Dans la séance du 21 novembre 1897 de l'Association belge des chimistes, j'ai eu l'occasion d'indiquer à grands traits une théorie de la teinture de la laine, ainsi que la classification des matières colorantes se rapportant à cette théorie.

Un grand nombre d'essais étant venu confirmer l'idée émise à cette date, je suis, aujourd'hui, en mesure de la développer.

Dans toute opération ayant pour but de donner à la laine une *couleur durable*, c'est-à-dire de faire une véritable teinture, nous avons à considérer trois phases:

La *première phase* comprend une série de phénomènes physiques : *a.* le mouillage extérieur des poils dégraissés, opération dans laquelle nous avons à considérer l'adhésion et la capillarité ; *b.* l'imbibition ou mouillage intérieur, due à la diffusion de l'eau dans le poil ou, plus exactement, dans les cellules de celui-ci.

La laine ainsi imbibée d'eau est introduite dans la solution de la m. c. (1) (bain de teinture), dans laquelle nous constatons un nouveau phénomène de diffusion. — Les différentes substances composant le bain pénètrent dans les cellules du poil avec une rapidité proportionnelle à leur coefficient de diffusion.

Ce phénomène dure pendant toute l'opération de la teinture, c'est-à-dire qu'au fur et à mesure de la fixation de la m. c., de nouvelles quantités pénètrent dans le poil.

La *deuxième phase* comprend la teinture proprement dite, c'est-à-dire la fixation de la m. c.

La *troisième phase* correspond à l'enlèvement par diffusion des substances non combinées. — Dans cette phase, nous avons aussi à considérer l'action dissociante de l'eau sur la couleur formée.

J'examinerai aujourd'hui spécialement la deuxième phase, qui peut se résumer en deux mots : *réaction chimique.*

(1) Matière colorante = m. c.

La teinture envisagée comme donnant une *couleur durable* est le résultat de la combinaison chimique entre la m. c. et le poil, ou, plus exactement, un produit X existant dans celui-ci. — Ceci nous indique déjà que la teinture dépend non seulement de la nature de la m. c. employée, mais aussi de l'existence en quantité plus ou moins grande ou de l'absence de ce produit X.

Le poil est un tissu animal dans lequel nous avons à considérer la membrane cellulaire ou substratum et les matières actives de la vie ; celles-ci doivent exister à la fois dans l'épaisseur des membranes et dans les cellules sous la forme desséchée.

Une série d'observations permettent d'admettre que les m. c. entrent en réaction non avec la membrane cellulaire, mais bien avec les substances actives de la vie ou plus exactement avec une de ces substances que nous désignons par X. En effet :

1. On ne peut fixer sur la laine qu'une quantité de m. c. ou sels métalliques relativement très faible en proportion.

La substance entrant en réaction doit donc exister en petites quantités dans le poil.

2. La laine des moutons morts de certaines maladies ne se teint plus.

Dans ce cas, il n'est cependant pas possible d'admettre une transformation complète de la nature de la membrane cellulaire. Toute maladie provient d'un changement de direction des réactions chimiques qui constituent la vie, par conséquent affecte surtout le protoplasme.

Si la maladie a pour résultat la disparition de la substance X, le poil ne se teindra plus.

3. En admettant ce fait, une laine se teindra d'autant mieux qu'elle renfermera plus de protoplasme ou au moins plus de produit X.

A ce point de vue, nous avons l'exemple des poils qu'on appelle « jarres ».

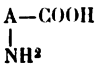
Nous savons que les jarres se teignent, d'une façon générale, beaucoup moins que les poils,

Digitized by Google

et, en examinant attentivement au microscope les jarres teints, nous constatons que certains renferment de la couleur dans toute l'épaisseur, tandis que d'autres ont la partie corticale incolore et les cellules de la moelle teintes.

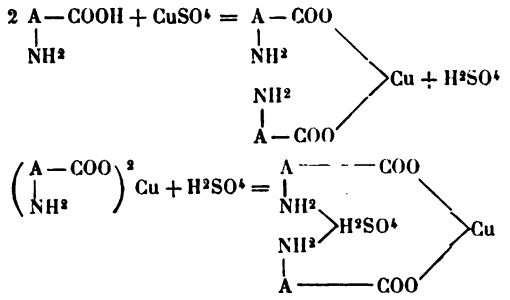
Ces observations me permettent de dire que la substance X a diminué dans certains jarres et complètement disparu de la partie corticale des autres; elle n'existe plus que dans les cellules de la moelle. Dans ces derniers jarres, nous devons considérer les cellules de la partie corticale comme mortes avant la séparation du jarre d'avec la peau. On ne pourra pas objecter que la m. c. a pénétré dans le poil par la base coupée; j'ai eu l'occasion d'examiner des jarres avec bulbes ayant les cellules de la moelle teintes. — La m. c. est donc arrivée dans les cellules de la moelle en diffusant à travers les cellules corticales sans s'y arrêter.

Fonction réactionnelle du produit X. — D'après les faits connus jusqu'à présent, ce corps doit renfermer un ou plusieurs groupes basiques (NH^2 ou NH) et un ou plusieurs groupes de nature acide que je puis représenter, avec Knecht, par le groupement carboxyle. — Des essais entrepris pour déterminer le nombre de groupes acides par groupe basique n'étant pas terminés, je représenterai provisoirement la substance X par la formule générale (1) :

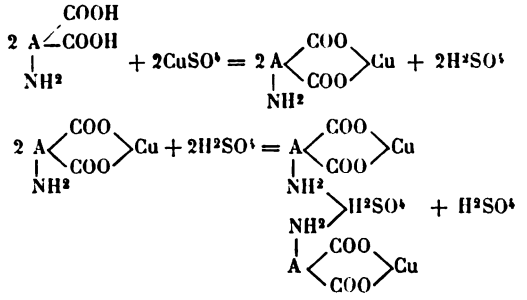


(1) Les recherches faites par différents auteurs nous apprennent que la solution du mordançage de la laine devient acide.

Ce fait prouve que la proportion des groupes réactionnels indiquée dans la formule générale ci-dessus n'est pas exacte; en effet :



Dans ce cas, le bain devrait avoir une réaction neutre. Tandis qu'avec la formule suivante la réaction du bain sera acide :



Pour ne pas anticiper sur les résultats des recherches entreprises, j'admettrai la première formule.

qui montre nettement les fonctions acides et basiques reconnues à la laine.

Les recherches faites par différents auteurs nous apprennent que la solution du mordançage de la laine devient acide.

Les principaux essais qui mettent en évidence les fonctions acides et basiques de la laine sont :

1. Les essais colorimétriques de Vignon (1).

D'après ceux-ci, la laine réagit avec les acides et les bases.

2. Les travaux de Knecht (2).

Ceux-ci nous apprennent : *a.* que la laine se teint lorsqu'on la traite par des bases incolores capables de donner des sels colorés; *b.* que lorsqu'on plonge la laine dans les solutions des chlorhydrates de ces bases (fuchsine, violet méthyle, etc.), on retrouve dans les bains après teinture, si on opère à chaud, la totalité de l'acide chlorhydrique qui préalablement était combiné à la base.

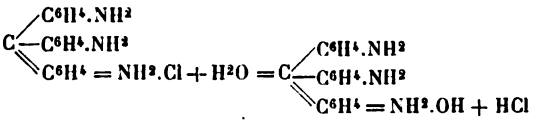
Ces faits ont été vérifiés par G. von Georgievics (3).

Cet auteur corrobore l'observation de Knecht et, de plus, il constate qu'en opérant à froid on ne retrouve pas dans le bain la totalité de l'acide chlorhydrique préalablement combiné. J'insiste sur cette dernière constatation que j'expliquerai ci-dessous.

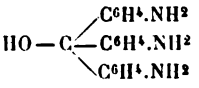
Pour Knecht, ces faits démontrent l'existence d'une réaction chimique entre la laine et les bases incolores de ces m. c.; il admet la formation de sels peu solubles de rosaniline, etc.

Von Georgievics cherche à expliquer ces faits sans avoir recours au phénomène chimique.

Cet auteur admet : *a.* une dissociation hydrolytique du chlorhydrate de rosaniline par la solution en base ammonium et acide chlorhydrique :



Cette base ammonium tautomère de la forme carbinol :



serait absorbée mécaniquement par la matière textile; *b.* une transformation de la forme carbinol en base ammonium par la matière textile ou toute autre substance.

Les expériences faites par von Georgievics pour étayer ces hypothèses sont les suivantes : Il a immergé dans la solution de fuchsine des perles de verre et de la porcelaine dégourdie et a constaté que ces deux produits se comportent à froid comme la laine à chaud, c'est-à-dire

(1) *Comptesrendus*, t. CXII, p. 623.
(2) *Berl. Ber.*, t. XXI, p. 1556.
(3) *Mittelungen der Technolog. Gewerbe Museums*, 1894.

Digitized by Google

teinture et mise en liberté de la totalité de l'acide chlorhydrique combiné.

Cette façon de se comporter du verre et de l'argile sont pour lui une preuve indéniable de la fixation mécanique de la base ammonium ; il est impossible, dit-il, d'accepter une réaction chimique dans ces deux cas.

Je vais examiner ce que valent les explications de von Georgievics :

a. D'après les expériences faites par Miolati (1), la dissociation de la solution du monochlorhydrate de rosaniline est *électrolytique* et non hydrolytique, ce qui est absolument différent.

Dans la solution de fuchsine, nous avons donc les ions :

$$C\begin{cases} C^6H^4.NH^2 \\ C^6H^4.NH^2 \\ C^6H^4 = NH^2 \end{cases} \quad \text{et} \quad Cl$$

Laine, verre et argile doivent absorber l'ion « fuchsine » et abandonner l'ion « chlore », ce qui est impossible mécaniquement.

b. H. Weil (2) a prouvé que la base ammonium de von Georgievics est un mélange de carbinol (rosaniline) et de chlorhydrate de rosaniline.

c. Les expériences faites par von Georgievics avec des substances qu'il croit *chimiquement inactives* prouvent, au contraire, par leur similitude de réaction, que la teinture de la laine avec la fuchsine est bien le résultat d'une combinaison chimique.

En effet, nous savons que le verre est un silicate double décomposable lentement par l'eau, en alcali et acide silicique, pour donner à la surface d'attaque un silicate moins basique.

Nous nous trouvons donc en présence de substances réagissant lentement, ce qui est aussi le cas pour l'expérience von Georgievics, puisqu'il abandonne verre et solution aqueuse de fuchsine pendant plusieurs semaines.

La réaction peut être figurée de la façon suivante :

[Silicate insoluble (verre) + acide silicique (en solution) + NaOH] + chlorhydrate de rosaniline = silicate insoluble de rosaniline (verre coloré) + silicate de rosaniline (précipité dans la solution) + NaCl.

Le résultat sera du verre coloré par du silicate double de fuchsine et de calcium, une solution troublée par le silicate de fuchsine insoluble et renfermant du chlorure sodique et calcique en quantité correspondante à la fuchsine combinée.

Avant même de relater mes essais, je puis dire que les expériences signalées par von Georgievics prouvent qu'il en est bien ainsi. — Cet auteur, en effet, trouve que *tout l'acide chlorhydrique* reste dans le bain, et de plus il constate que la solution est *trouble*.

(1) *Berl. Ber.*, XXVI, p. 1788.
(2) *Berl. Ber.*, XXIX, p. 2677.

J'ai répété ces expériences et constaté que le verre se colore d'une façon permanente, que la solution est troublée par un précipité renfermant de l'acide silicique et de la rosaniline ; et, de plus, que la solution limpide renferme du sodium et du calcium sous la forme de chlorures.

Le silicate de rosaniline que j'ai préparé au moyen du silicate sodique et du chlorhydrate de rosaniline, se présente sous la forme d'une poudre rouge-vineux, insoluble dans l'eau froide.

Conclusion : Les objections présentées par von Georgievics ne résistent pas à un examen approfondi ; au contraire, les faits signalés par lui viennent à l'appui de l'existence dans le poil d'une substance à fonctions acides.

3. Gnehm et Rätheli (1) ont donné une nouvelle preuve de la réaction chimique dans la teinture de la soie ; elle se confirme aussi pour la laine.

La fuchsine sur laine et soie se comporte vis-à-vis de l'alcool et de l'iodure de méthyle comme les sels de rosaniline et non comme la base libre.

4. Mills et Takamine, Vignon et Knecht ont observé l'absorption des acides par la laine.

J'ai essayé de prouver la façon d'agir de différents acides en examinant s'il y a combinaison simple pour former un sel, ou si les acides ont une influence permanente sur la laine.

La laine traitée par l'acide sulfurique dilué retient énergiquement une certaine quantité de cet acide, *quantité qui varie avec les différentes laines.*

Knecht a trouvé que la laine retient d'une façon permanente environ 1,57 % d'acide sulfurique.

Nous verrons plus loin que les autres acides se comportent d'une façon analogue.

Pour constater si la laine subit une modification permanente, par l'action des acides dilués, j'ai enlevé, au moyen d'une solution diluée de carbonate sodique, tout l'acide retenu par la laine. Les teintures obtenues avec la laine primitive sans traitement à l'acide et avec la laine traitée par acide et carbonate sodique sont identiques.

Ce fait prouve que le produit actif X n'a pas subi, par l'action des acides dilués, une modification permanente, et nous porte à croire que l'acide a simplement neutralisé le groupe basique de X, de la même façon qu'il saturerait le groupe basique d'un acide aminé ou iminé. Cette façon d'envisager l'action des acides explique aussi pourquoi certains acides ne se combinent pas à chaud, ou plutôt pourquoi la combinaison n'est pas stable à chaud.

Une série d'expériences faites dans ces derniers temps me permettent de prouver l'exis-

(1) *Farb. Zeit.*, 91-95, p. 361.

Digitized by Google

tence de la combinaison des acides avec X, et d'expliquer l'importance des acides dans la teinture de la laine.

Le point de départ de ces expériences est l'observation de Knecht (1) :

« La laine, traitée par l'acide sulfurique dilué, lavée à fond jusqu'à réaction neutre et teinte avec 2 °/₀ de Ponceau cristal, donne une teinture complète et régulière, tandis que cette m. c. ne donne absolument pas de teinture avec la laine, même si on additionne la solution de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour décomposer le sel sodique du ponceau cristal; *il faut un excès d'acide.* »

Le ponceau cristal :

$$C^{10}H^{7}.N=N(1)-C^{10}H^{4}\begin{cases}OH\ (2)\\ SO^{3}Na\ (6)\\ SO^{3}Na\ (8)\end{cases}$$

ou même son acide ne réagit donc pas avec X, mais il se combine au sulfate de X. Pourquoi ?

Une explication satisfaisante n'est possible que si on admet que ce ponceau se combine aux fonctions acides de X. En traitant la « laine » par un acide, on la rend d'une « façon générale » plus acide, et par conséquent on diminue ses fonctions basiques, et, d'après ce qui est admis jusqu'aujourd'hui, cette laine dont les fonctions basiques sont diminuées réagirait mieux avec les m. c. acides, que la laine qui aurait conservé la totalité de son pouvoir basique ! On ne doit pas oublier que le ponceau renferme, à côté des groupes acides, un groupe azo : —NH—N=.

Cette façon d'écrire le groupe azoïque explique d'ailleurs avec la plus grande facilité toute une série de réactions (2).

La formule du ponceau cristal devient ainsi :

$$C^{10}H^{7}-NH-N(1)=C^{10}H^{4}\begin{cases}O\ (2)\\ SO^{3}Na\ (6)\\ SO^{3}Na\ (8)\end{cases}$$

Cette substance, dont la fonction basique du groupe (—NH—N=) est diminuée par la présence des groupements acides, n'est plus capable de former un sel stable avec le corps X.

Pour que le groupe (—NH—N=) puisse se combiner à un acide, il faut que celui-ci soit suffisamment énergique et que le produit de la combinaison soit insoluble dans l'eau, pour que l'action dissociante de celle-ci soit réduite à un minimum.

Nous constatons d'une part que le produit X ne réagit pas avec le ponceau cristal, et d'autre part que, lorsque le groupe basique de X est saturé par un acide, c'est-à-dire quand on augmente la fonction acide de X en supprimant ce qui la contre-balançait, le ponceau réagit. Donc X n'est pas un acide suffisamment énergique pour s'unir au groupe —NH— du ponceau, mais le sulfate de X possède cette énergie en quantité nécessaire.

(1) *Journ. of the Soc. of Dyers et Colourists*, 1888, p. 107.
(2) Voy. Nietzky p. 31.

En généralisant cette explication, j'arrive à ne plus accepter la classe des m. c. acides telle qu'on la comprend aujourd'hui et à la remplacer, nomme nous verrons bientôt, par une classe de m. c. basiques faibles.

Si le raisonnement fait ci-dessus à propos du ponceau cristal est exact, il faut que la teinture de la laine, ou, plus exactement, du sulfate de X, se fasse d'autant plus facilement que la m. c. est plus basique, c'est-à-dire renferme moins de groupes acides.

L'expérience m'indique qu'il en est bien ainsi. J'ai opéré avec un grand nombre de m. c. et ai constaté que la teinture se fait avec d'autant plus de rapidité que la m. c. renferme moins de groupes acides.

Les essais suivants ont été faits par séries, en opérant avec 2,5 °/₀ d'acide sulfurique et dans le même bain-marie. Je transcris la m. c. de chaque série dans l'ordre d'épuisement des bains.

I. Rouge solide A (*B.*) :

$$C^{10}H^{6}<\begin{matrix}(1)NH-N(1)=C^{10}H^{6}=O(2)\\(6)SO^{3}Na\end{matrix}$$

Ponceaux cristal 6R (*C.*) :

$$C^{10}H^{7}-NH-N(1)=C^{10}H^{4}\begin{cases}O\ (2)\\ SO^{3}Na\ (6)\\ SO^{3}Na\ (8)\end{cases}$$

Rouge naphtol S (*B.*) :

$$C^{10}H^{6}<\begin{matrix}(1)NH-N(1)=C^{10}H^{4}\\(4)SO^{3}Na\end{matrix}\begin{cases}O\ (2)\\ SO^{3}Na\ (3)\\ SO^{3}Na\ (6)\end{cases}$$

II. Rouge solide E (*B.*) :

$$C^{10}H^{6}<\begin{matrix}(1)NH-N(1)=C^{10}H^{5}\\(4)SO^{3}Na\end{matrix}\begin{cases}O\ (2)\\ SO^{3}Na\ (6)\end{cases}$$

Rouge naphtol S (*Ba*) :

$$C^{10}H^{6}<\begin{matrix}(1)NH-N(1)=C^{10}H^{4}\\(4)SO^{3}Na\end{matrix}\begin{cases}O\ (2)\\ SO^{3}Na\ (3)\\ SO^{3}Na\ (6)\end{cases}$$

Ponceau 6R (*M.*) :

$$C^{10}H^{6}<\begin{matrix}(1)NH-N(1)=C^{10}H^{3}\\(4)SO^{3}Na\end{matrix}\begin{cases}O\ (2)\\ SO^{3}Na\ (3)\\ SO^{3}Na\ (6)\\ SO^{3}Na\ (8)\end{cases}$$

III. Congo brillant G (*By.*) :

$$\begin{matrix}C^{6}H^{4}-NH-N(1)=C^{10}H^{3}\\|\\C^{6}H^{4}-NH-N(1)=C^{10}H^{4}\end{matrix}\begin{cases}NH\ (2)\\ SO^{3}Na\ (6)\end{cases}\quad\begin{cases}NH\ (2)\\ SO^{3}Na\ (3)\\ SO^{3}Na\ (6)\end{cases}$$

Congo corinthe G (*By.*) :

$$\begin{matrix}C^{6}H^{4}-NH-N(2)=C^{10}H^{5}\\|\\C^{6}H^{4}-NH-N(2)=C^{10}H^{5}\end{matrix}\begin{cases}NH\ (1)\\ SO^{3}Na\ (4)\end{cases}\quad\begin{cases}O\ (1)\\ SO^{3}Na\ (4)\end{cases}$$

Violet Congo (*By.*) (Bordeaux extra) :

$$\begin{matrix}C^{6}H^{4}-NH-N(1)=C^{10}H^{5}\\|\\C^{6}H^{4}-NH-N(1)=C^{10}H^{5}\end{matrix}\begin{cases}O\ (3)\\ SO^{3}Na\ (8)\end{cases}\quad\begin{cases}O\ (7)\\ SO^{3}Na\ (8\end{cases}$$

Digitized by Google

Héliotrope (*By.*) :

$$\begin{array}{l} C^6H^4-NH-N(1)=C^{10}H^5 \left\langle \begin{array}{l} O\,(2) \\ SO^3Na\ (2) \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^4-NH-N(2)=C^{10}H^4 \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ SO^3Na\ (4) \\ SO^3Na\ (8) \end{array} \right. \end{array}$$

IV. Congo corinthe B (*By.*) :

$$\begin{array}{l} C^6H^3 < \begin{array}{l} CH^3 \\ NH-N(2)=C^{10}H^5 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} NH\,(1) \\ SO^3Na\ (4) \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^3 < \begin{array}{l} CH^3 \\ NH-N(2)=C^{10}H^5 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ SO^3Na\ (4) \end{array} \right. \end{array}$$

Bleu diamine BX (*C.*) :

$$\begin{array}{l} C^6H^3 < \begin{array}{l} CH^3 \\ NH-N(2)=C^{10}H^5 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ NH^2\,(8) \\ SO^3Na\,(3) \\ SO^3Na\,(6) \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^3 < \begin{array}{l} CH^3 \\ NH-N(2)=C^{10}H^5 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ SO^3Na\ (4) \end{array} \right. \end{array}$$

Bleu azo (*By.*) :

$$\begin{array}{l} C^6H^3 < \begin{array}{l} CH^3 \\ NH-N(2)=C^{10}H^5 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O(1) \\ SO^3Na\ (4) \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^3 < \begin{array}{l} CH^3 \\ NH-N(2)=C^{10}H^3 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ SO^3Na\ (4) \end{array} \right. \end{array}$$

Bleu diamine 3B (*C.*) :

$$\begin{array}{l} C^6H^3 < \begin{array}{l} CH^3 \\ NH-N(2)=C^{10}H^3 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ NH^2\,(8) \\ SO^3Na\,(3) \\ SO^3Na\,(6) \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^3 < \begin{array}{l} CH^3 \\ NH-N(2)=C^{10}H^3 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ NH^2(8) \\ SO^3Na\,(3) \\ SO^3Na\,(6) \end{array} \right. \end{array}$$

V. Noir diamine RO (*C.*) :

$$\begin{array}{l} C^6H^4-NH-N(2)=C^{10}H^4 \left\langle \begin{array}{l} O(1) \\ SO^3Na\,(3) \\ NH^2(7) \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^4-NH-N(2)=C^{10}H^4 \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ SO^3Na(3) \\ NH^2\,(7) \end{array} \right. \end{array}$$

Violet oxamine (*B.*) :

$$\begin{array}{l} C^6H^4-NH-N(3)=C^{10}H^4 \left\langle \begin{array}{l} O(1) \\ SO^3Na(3) \\ NH^2(6) \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^4-NH-N(2)=C^{10}H^4 \left\langle \begin{array}{l} O(1) \\ SO^3Na\,(3) \\ NH^2\,(6) \end{array} \right. \end{array}$$

Bleu diamine 2B (*C.*) :

$$\begin{array}{l} C^6H^4-NH-N(2)=C^{10}H^3 \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ SO^3Na\,(3) \\ SO^3Na\,(6) \\ NH^2(8) \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^4-NH-N(2)=C^{10}H^3 \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ SO^3Na\,(3) \\ SO^3Na\,(6) \\ NH^2\,(8) \end{array} \right. \end{array}$$

VI. Benzo-orange R (*By.*) :

$$\begin{array}{l} C^6H^4-NH-N(2)=C^{10}H^5 \left\langle \begin{array}{l} NH\,(1) \\ SO^3Na\,(4) \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^4-NH-N(1)=C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} O\,(4) \\ COONa\,(5) \end{array} \right. \end{array}$$

Rouge solide diamine F (*C.*) :

$$\begin{array}{l} C^6H^4-NH-N(1)=C^{10}H^4 \left\langle \begin{array}{l} NH\,(2) \\ SO^3Na\,(6) \\ OH\,(8) \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^4-NH-N(1)=C^6H^5 \left\langle \begin{array}{l} O\,(4) \\ COONa \end{array} \right. \end{array}$$

Brun pour drap rougeâtre (*By.*) :

$$\begin{array}{l} C^6H^4-NH-N(2)=C^{10}H^5 \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ SO^3Na\,(4) \end{array} \right. \\ | \\ C^6H^4-NH-N(1)=C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} O\,(4) \\ COONa\,(5) \end{array} \right. \end{array}$$

VII. Jaune solide (*By.*) :

$$C^6H^4 < \begin{array}{l} (1)NH-N(1)=C^6H^3 \\ (4)SO^3Na \end{array} \left\langle \begin{array}{l} NH\,(4) \\ SO^3Na\,(3) \end{array} \right.$$

Phénoflavine (*C.*) :

$$C^6H^4 < \begin{array}{l} (1)NH-N(1)\,C^6H^2 \\ (4)SO^3Na \end{array} \left\langle \begin{array}{l} NH\,(2) \\ SO^3Na\,(5) \\ OH\,(4) \end{array} \right.$$

VIII. Rouge pour drap 3G extra (*By.*) :

$$C^6H^4 < \begin{array}{l} CH^3 \\ N=N-C^6H^3 \end{array} < \begin{array}{l} CH^3 \\ NH-N(1)=C^{10}H^5 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} NH\,(2) \\ SO^3Na\,(6) \end{array} \right.$$

Rouge pour drap B (*By.*) :

$$C^6H^4 < \begin{array}{l} CH^3 \\ N=N-C^6H^3 \end{array} < \begin{array}{l} CH^3 \\ NH-N(2)=C^{10}H^5 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ SO^3Na\,(4) \end{array} \right.$$

Rouge pour drap BA (*B.*) :

$$C^6H^4 < \begin{array}{l} CH^3 \\ N=N-C^6H^3 \end{array} < \begin{array}{l} CH^3 \\ NH-N(1)=C^{10}H^4 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(2) \\ SO^3Na\,(3) \\ SO^3Na\,(6) \end{array} \right.$$

IX. Rouge pour drap G (*By.*) :

$$C^6H^5-N=N-C^6H^4-NH-N(2)=C^{10}H^5 \left\langle \begin{array}{l} O\,(1) \\ SO^3Na\,(4) \end{array} \right.$$

Crocéine brillante (*By.*) :

$$C^6H^5-N=N-C^6H^4-NH-N(1)=C^{10}H^4 \left\langle \begin{array}{l} O\,(2) \\ SO^3Na\,(6) \\ SO^3Na\,(8) \end{array} \right.$$

Érythrine X (*B.*) :

$$C^6H^5-N=N-C^6H^4-NH-N=C^{10}H^3 \left\langle \begin{array}{l} O\,(2) \\ SO^3Na\,(3) \\ SO^3Na\,(6) \\ SO^3Na\,(8) \end{array} \right.$$

X. Bordeaux BX (*By.*) :

$$C^6H^3 < \begin{array}{l} (CH^3)^2 \\ N=N-C^6H^2 \end{array} < \begin{array}{l} (CH^3)^2 \\ NH-N(1)=C^{10}H^5 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(2) \\ SO^3Na\,(6) \end{array} \right.$$

Rouge d orseille A (*B.*) :

$$C^6H^3 < \begin{array}{l} (CH^3)^2 \\ N=N-C^6H^2 \end{array} < \begin{array}{l} (CH^3)^2 \\ NH-N(1)-C^{10}H^4 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(2) \\ SO^3Na\,(3) \\ SO^3Na\,(6) \end{array} \right.$$

XI. Brun solide N :

$$C^{10}H^6 < \begin{array}{l} SO^3Na \\ NH-N=C^6H^4=O \end{array}$$

Brun solide :

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 < \begin{array}{l} SO^3Na \\ NH-N \end{array} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \Big\rangle\, C^6H^2 \left\langle \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right. \\ C^{10}H^6 < \begin{array}{l} NH-N \\ SO^3Na \end{array} \end{array}$$

XII. Jaune anthracène BN (*C.*) :

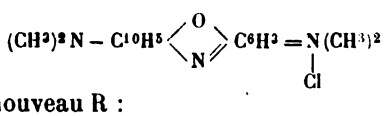
$$C^{10}H^6 < \begin{array}{l} (6)SO^3H \\ (2)NH-N(1)=C^6H^3 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(4) \\ COOH\,(5) \end{array} \right.$$

Jaune diamant G (*By.*) :

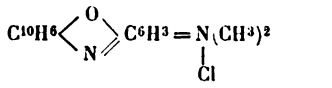
$$C^6H^4 < \begin{array}{l} (1)COOH \\ (3)NH-N(1)=C^6H^3 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} O\,(4) \\ COOH\,(5) \end{array} \right.$$

Digitized by Google

XIII. Bleu méthylène nouveau 2G :

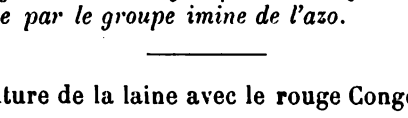


Bleu nouveau R :



Ces faits confirment absolument l'hypothèse émise ci-dessus, et *toutes les m. c. dites acides parce qu'elles renferment des groupes sulfo ou carboxyle à côté du groupe azo, réagissent avec la laine par le groupe imine de l'azo.*

Teinture de la laine avec le rouge Congo :



Les essais de teinture ont été faits dans les conditions suivantes :

1° *Rouge Congo* (sel sodique). — Bain additionné de 10 °/₀ chlorure sodique.

2° *Acide du rouge Congo*, préparé par précipitation au moyen de l'acide chlorhydrique, et lavage jusqu'à enlèvement de tout l'acide chlorhydrique. Teinture avec 2 °/₀ de l'acide sans aucune addition.

Les essais suivants ont tous été faits avec l'acide du rouge Congo.

3° Addition de 3 °/₀ acide sulfurique au bain de teinture.

4° Addition de 2,22 °/₀ acide chlorhydrique (HCl).

5° Addition de 3,84 °/₀ acide oxalique.

6° Addition de 4,59 °/₀ acide tartrique.

7° Addition de 3,80 °/₀ acide acétique.

Toutes ces expériences ont été faites simultanément et ont duré 1 h. 1/2.

Tous les bains étaient épuisés, à l'exception des n°s 1 et 2.

Après ce temps, j'ai comparé les résultats et constaté que les n°s 1, 2, 6 et 7 étaient colorés en rouge, le n° 5 en brun violet, les n°s 3 et 4 en bleu, le 4 plus violacé que le 3.

Les n°s 1, 2, 6 et 7 ne sont pas devenus rouges d'une façon identique. Tandis que le 1 était rouge dès le début, le 2 avait une solution bleu violacé, mais se fixait sur laine en rouge. Le bain de 7 est resté longtemps violacé, et la teinture était de même teinte au début. Cette teinte est devenue rapidement identique à celle que présentait 2.

Quant au n° 6, la laine présentait une teinte *brune violacée* au début ; cette teinte s'est modifiée *lentement*, et au bout de 1 h. 1/2 elle était identique à 2.

Le n° 5 avait une couleur bleue au début; elle s'est modifiée lentement, et après 1 h. 1/2 cet échantillon était teint en *brun violacé*. En continuant l'action de la chaleur, cette nuance s'est modifiée lentement pour devenir, au bout d'une heure, identique à celle de l'échantillon 2.

L'opération a été de même continuée avec les n°s 3 et 4 et, au bout de 4 heures, les bains étant toujours fortement acides, la nuance était devenue « *rouge rabattue* », moins rabattue pour le 4.

Les échantillons 1, 2, 5, 6, 7 ont ensuite été placés dans :

a. Acide acétique à 10 °/₀ ;

b. Acide tartrique à 1 °/₀ ;

c. Acide oxalique à 1 °/₀ ;

d. Acide sulfurique à 1 °/₀.

a. Dans l'acide acétique, le n° 1 a pris rapidement une teinte *brune* légèrement violacée. Les n°s 2, 5, 6, 7 n'ont pas subi de changement.

b. Dans l'acide tartrique, mêmes résultats.

c. Dans l'acide oxalique, le n° 1 est devenu immédiatement d'un *violet bleuâtre*; 2, 5, 6 et 7 ont terni *très peu*.

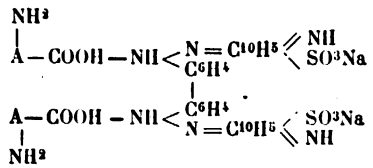
d. Dans l'acide sulfurique, tous les échantillons sont devenus immédiatement bleus.

Ces essais ont été répétés avec d'autres m. c. ayant des acides d'une coloration différente du sel, et les résultats ont été identiques dans tous les cas.

Ces expériences nous apprennent que le résultat de la teinture, c'est-à-dire la combinaison formée, est non seulement différente suivant qu'on emploie le sel de la m. c. ou l'acide de celle-ci, mais encore qu'elle varie avec l'acide auxiliaire ajouté au bain de teinture.

La combinaison formée sur la laine avec le rouge Congo peut être représentée par la formule :

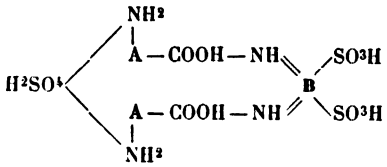
I



(Dans les formules suivantes, je représenterai par B le noyau non réactionnel de la m. c.)

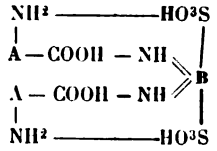
Sous l'influence de l'acide sulfurique, cette combinaison devient :

II



La teinture avec l'acide libre de la m. c. sera :

III



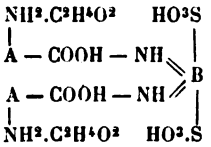
La formation de la combinaison III peut aussi avoir lieu en présence d'un acide. Dans ce cas,

Digitized by Google

elle se forme d'autant plus lentement que l'acide est plus énergique, d'après les expériences relatées ci-dessus.

Comme exemple, nous pouvons citer la réaction avec l'acide acétique.

Au début de la teinture, la combinaison doit être représentée par la formule :



Le groupe sulfoné libre élimine peu à peu l'acide acétique, et finalement le produit formé sera représenté par la formule III.

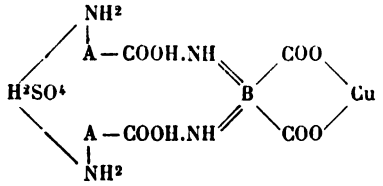
J'ai aussi observé que lorsque le groupe sulfoné de la m. c. est remplacé par le groupe carboxyle, la combinaison répondant à la formule III s'obtient beaucoup plus rapidement.

Comme conclusion pratique, nous pouvons dire qu'en général les *couleurs* obtenues avec les m. c. de cette classe sont différentes suivant qu'on opère en solution neutre, sulfurique ou acétique.

En bain neutre, nous aurons toujours une combinaison représentée par la formule générale I; en présence d'acide sulfurique, la couleur aura la composition II, à moins que la m. c. ne renferme des groupes carboxyles, et que l'opération de la teinture ne dure un temps suffisant pour former le produit III.

Par addition d'acide acétique, la couleur formée sera toujours représentée par la formule III.

Cette façon d'envisager la teinture avec les m. c. basiques faibles permet de donner une explication très simple de l'action des sels métalliques ($CuSO^4$ — Cr^2Fl^6, etc.), employés après teinture.



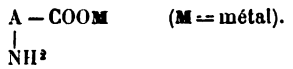
Les sels de cuivre et de chrome étant moins solubles, la couleur sera plus stable.

Outre les m. c. basiques énergiques (fuchsine), et basiques faibles (dites « acides »), il existe encore les m. c. acides proprement dites. Parmi celles-ci, nous distinguons immédiatement un certain nombre de substances teignant directement la laine, telles : acide picrique, jaune naphtol, éosine, etc. Ces matières possèdent des fonctions acides suffisamment énergiques pour donner avec le groupe basique de X des combinaisons stables que nous pouvons représenter par la formule générale :

Outre ces m. c. *acides forts*, nous possédons une série de produits dont l'acidité n'est pas assez énergique pour donner avec X une substance stable.

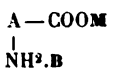
Pour provoquer la combinaison entre ces derniers produits et X, il faut augmenter la basicité de X, et cela en neutralisant sa fonction acide, au moyen d'un métal. Cette neutralisation constitue l'opération du *mordançage*.

X mordancé sera :



Pour neutraliser le groupe acide de X, nous devons avoir recours à un oxyde qui donne avec X un produit insoluble dans l'eau, et non dissociable par celle-ci; nous savons que les oxydes alcalins ne peuvent convenir, à cause de l'action dissociante de l'eau sur le produit formé (Voy. *Savons*).

La substance X neutralisée possède une énergie basique suffisante pour donner avec les m. c. acides faibles une combinaison stable représentée par la formule générale :



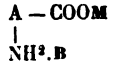
Que cette formule représente les couleurs obtenues avec les m. c. à fonctions acides faibles découle d'une série de faits connus, dont je veux en retenir un :

Un certain nombre de m. c. possèdent la propriété : 1° de teindre la laine mordancée; 2° de se fixer sur la laine sans mordançage; et d'augmenter en solidité par un traitement ultérieur avec sels métalliques.

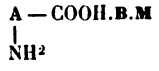
Si la couleur produite était due à la formation d'une laque, la teinte devrait être la même dans les deux cas. — Nous constatons que presque toujours cette teinte est différente.

D'après ce qui précède, les couleurs formées dans les deux cas peuvent être représentées par les formules générales :

1° Dans le cas du mordançage préalable :

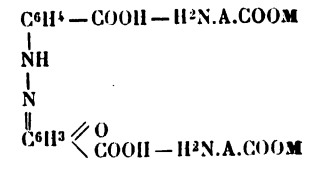


2° Teinture et traitement ultérieur :

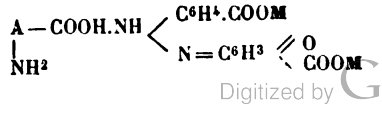


Exemple : Jaune diamant :

1.



2.



Digitized by Google

De l'exposé qui précède, je dois proposer la classification suivante des m. c., au point de vue de la teinture de la laine :

I. *M. c. basiques*;

II. *M. c. acides*;

III. *M. c. donnant une teinture mécanique.*

I. **M. c. basiques.** — Cette classe comprendra toutes les m. c. réagissant avec le groupe acide de X. — D'après les procédés à employer en teinture, je subdivise cette classe en deux sous-classes.

1° *M. c. basiques énergiques.* — M. c. qui ne renferment pas de groupes acides, et qui donnent avec les acides minéraux des sels solubles et stables.

L'addition d'acides minéraux empêchera donc, jusqu'à un certain degré, la combinaison de ces matières avec X.

Exemples : fuchsine, violet de méthyle, bleu méthylène, etc.

2° *M. c. basiques faibles.* — M. c. dont la basicité est diminuée par la présence de groupes acides.

Comme la basicité est très différente en intensité, par suite de l'introduction de groupes plus ou moins acides, nous pouvons établir, au point de vue de la teinture, la subdivision suivante :

A. — *M. c. basiques faibles* qui se combinent à X sans qu'il soit nécessaire d'augmenter la fonction acide de X en neutralisant son groupe basique. Dans ce cas, la couleur sera représentée par la formule générale :

$$\begin{array}{l} A-COOH.NH=B.SO^3Na \\ | \\ NH^2 \end{array}$$

Exemples : rouge Congo, benzopurpurine, etc.

B. — *M. c. basiques faibles* dont la basicité n'est pas suffisante pour donner une combinaison stable dans le cas précédent. L'intervention d'un acide pour augmenter l'acidité de X est nécessaire.

La couleur obtenue sera représentée, suivant qu'on emploie de l'acide acétique ou de l'acide sulfurique, par une des formules suivantes :

$$\begin{array}{l} A-CO^2H.NH=B \\ | \qquad\qquad\quad | \\ NH^2 \text{———} HO^3S \end{array}$$

ou

$$\begin{array}{l} A-COOH.NH.B-SO^3H \\ | \\ H^2SO^4 < NH^2 \\ NH^2 \\ | \\ A-COOH.NH-B-SO^3H \end{array}$$

Exemples : vert diamine, ponceau cristal, fuchsine acide, etc.

C. — *M. c. basiques faibles* ne donnant un bon résultat en teinture qu'à la condition qu'elles subissent après teinture un traitement par un sel métallique :

$$\begin{array}{l} A-COOH-NH=B-COOM \\ | \\ H^2SO^4 < NH^2 \\ NH^2 \\ | \\ A-COOH-NH=B-COOM \end{array}$$

Généralement ces substances peuvent aussi se combiner par leurs groupes acides à la laine « mordancée ».

$$\begin{array}{l} A-COOM \\ | \\ NH^2.HOOC-B=NH \end{array}$$

Exemples : jaune d'anthracène BN, jaune diamant, noir diamant, etc.

II. **M. c. acides.** — Cette classe comprendra toutes les m. c. s'unissant uniquement au groupe basique de X.

Nous pouvons la subdiviser en :

1° *M. c. acides forts.* — M. c. dont la fonction acide est assez énergique pour donner avec X une combinaison stable :

$$\begin{array}{l} A-COOH \\ | \\ NH^2.B \end{array}$$

Exemples : acide picrique, éosine, jaune naphtol, etc.

2° *M. c. acides faibles.* — M. c. qui nécessitent la neutralisation du groupe acide de X pour donner une combinaison stable :

$$\begin{array}{l} A-COOM \\ | \\ NH^2.B \end{array}$$

Exemples : rouge d'alizarine, bleu d'anthracène, etc.

Verviers, École supérieure des textiles,
mars 1899.

LA THÉORIE DE LA TEINTURE EN BAIN ACIDE (1)

Par M. A. W. HALLITT.

Les explications des faits observés dans la teinture de la laine avec l'ac. sulfurique et le sulfate de sodium laissent beaucoup à désirer. Ainsi, l'on attribue à ce dernier sel trois rôles principaux (*Manual of Dyeing*, Knecht, Rawson et Lœwenthal, p. 188) :

1. L'élévation de la température par l'addition du sulfate de soude, quoique légère, aurait quelque importance pour certains colorants. Or la quantité de sulfate cristallisé nécessaire à élever la température de 3/4° C. est 100 °/₀ du poids des filés, et une couleur qui tend à unir mal donne une nuance plus uniforme à 5° au-dessous de la température d'ébullition qu'au bouillon même, avec 25 °/₀ de sulfate cristallisé.

2. On a supposé que l'addition de ce sel maintient la couleur sous forme d'un fin précipité qui se dissou-

(1) Extrait du *Journ. of the Soc. of Dyers & Colourists.*

Digitized by Google

drait lentement. D'abord il est douteux qu'une solution imparfaite favorise la teinture uniforme ; et à la dilution nécessaire pour la teinture (qui est de 1 pour 5000 de matière colorante pour une teinture de 1 %, en employant 50 d'eau pour 1 de laine) l'addition d'ac. sulfurique et de sulfate de soude ne produit pas de trouble, même à froid. Il y a plus : ces couleurs acides s'enlèvent plus facilement des substances teintes par une solution faible de sulfate de sodium que par l'eau seule ou l'eau acidulée, comme le montrent les résultats suivants obtenus avec des écheveaux de 1 % de cramoisine B, où la couleur extraite est donnée en pour cent de la couleur originale.

Les pour cent des réactifs sont calculés sur le poids des filés :

	Couleur extraite.
Exp. I. *a*) Eau seule	0,15 %
b) Bain de 5 % d'ac. sulfurique	0,18
c) Bain de 50 % de cristaux de sulfate de soude	4,4
d) Bain de 50 % de chlorure de sodium	2,4

Il doit se passer une action chimique qui serait la source de l'influence du sulfate de sodium sur l'unisson plutôt que son effet sur la solubilité des couleurs.

3. L'explication la plus répandue est que le sulfate formerait avec l'ac. sulfurique du bisulfate de sodium à action acide moins énergique. Les couleurs acides se combineraient donc plus lentement avec la fibre en présence de sel de Glauber et par suite uniraient mieux. S'il en était ainsi, la quantité de sulfate devrait correspondre à la transformation de l'ac. sulfurique en bisulfate. Mais *il y a avantage*, avec les couleurs qui n'unissent pas bien, à employer une proportion plus élevée de sulfate, comme le montrent les expériences suivantes :

Exp. II. *a*) 1 % amaranthe et 5 % H^2SO^4.
b) Comme *a*, plus 20 % de sulfate de soude cristallisé.
Comme *a*, plus 50 % de sulfate de soude cristallisé.

Par dosage colorimétrique, on trouve qu'il reste dans les bains

(*a*) 0,12 % de couleur; (*b*) 1,7 %; (*c*) 4,2 %

Tout l'acide de *b* est converti en bisulfate et cependant (*c*) est mieux uni, et le bain est moins épuisé, signe certain d'un meilleur unisson.

Exp. III. — Si l'écheveau *a* de Exp. II est débouilli une demi-heure avec un bain de 50 % de sulfate de soude, la teinture devient uniforme, à peu près comme *c*, et le bain contient 5,5 % de la couleur primitivement sur l'écheveau. La théorie du bisulfate n'explique pas ces résultats. Ceux-ci indiquent que l'influence nivelante du sulfate ne dépend pas du retard apporté à la teinture, mais d'une action opposée d'enlevage.

Si la teinture n'est pas uniforme au commencement, le sulfate enlèvera plus énergiquement la couleur des parties foncées, et la teinture sera plus active sur les portions claires, et il arrivera un moment où cette action d'enlevage fera équilibre à la teinture; celle-ci s'arrêtera alors, tandis que le procédé de nivelage continuera. Cette action d'enlevage et de reteinture est plus rapide à l'ébullition. D'autres sels neutres agissent de la même manière, à des degrés différents.

Pour confirmer la déduction que l'action nivelante du sulfate vient de ce qu'il facilite la dissolution de la couleur déjà fixée sur les filés, l'auteur a fait une série d'expériences avec six couleurs, teintes avec 1 %, en employant 50 d'eau pour 1 de fibre, et les teintures sont faites : *a*) avec 5 % H^2SO^4, *b*) avec 5 % H^2SO^4 et 50 % de cristaux de sulfate de sodium. Les écheveaux teints sont débouillis.

1. Avec 50 fois leur poids d'eau.
2. Avec 50 fois leur poids d'eau et 50 % de cristaux de sulfate de soude.
3. Avec 50 fois leur poids d'eau, 50 % de cristaux de sulfate de soude et 5 % d'ac. sulfurique.

La proportion de couleur dans les bains est donnée dans la table suivante :

Exp. VI.

	Azocarmin BB.	Azofuchsine B.	Rouge solide A.	Amaranthe.	Rouge Bordeaux B extra.	Rouge orseille. A
	—	—	—	—	—	—
Bain de teinture *a*	4,8	1,5	1,5	0,12	0,2	0,25
Teinture *a*. Extraction 1	2,2 (2,3)	0,4	1,0	0,025	0,1	»
— — 2	30,0 (31,6)	12,0	7,2	6,0	4,2	0,6
— — 3	20,8 (21,9)	7,0	4,0	1,6	1,2	»
Bain de teinture *b*	30,0	10,0	7,2	4,2	3,0	0,5
Teinture *b*. Extraction 1	1,4 (2,0)	0,3 (0,33)	0,9 (0,97)	0,015	0,07	Point.
— — 2	19,2 (27,4)	11,0 (12,2)	7,2 (7,7)	5,5 (5,7)	3,7 (3,8)	0,5
— — 3	13,4 (19,1)	6,0 (6,7)	3,0 (3,2)	1,4	1,3	0,3

Ces couleurs sont placées de gauche à droite dans l'ordre où elles unissent. On voit que les couleurs sont extraites de la même façon, soit qu'on les ait teintes avec ou sans sulfate; les nombres d'extraction deviennent en effet très voisins si on les rapporte à la couleur sur les filés à extraire (nombres entre parenthèses).

Il faut rappeler que l'acidité du bain varie par absorption ou neutralisation par la laine (elle peut diminuer pour H^2SO^4 de 5 % à 1 1/2 %).

Donc, à la fin du procédé de teinture, un état défini d'équilibre se trouve atteint. Les forces opposées dans cet équilibre sont d'une part l'attraction de la couleur pour la fibre, et d'autre part l'action dissolvante de la liqueur. L'équilibre est naturellement variable : l'addition d'acide le déplace en faveur des filés, le sulfate de soude en faveur du bain.

Après avoir rappelé la loi des actions de masse de Guldberg et Waage et les diverses intensités acidiques (ac. nitrique, 1,00; ac. chlorhydrique, 1,00; ac. sulfurique, 0,49; ac. oxalique, 0,24; ac. citrique, 0,05; ac. acétique, 0,03), l'auteur considère le phénomène de la teinture de la façon suivante :

Une couleur acide est un sel sodique; si l'on ajoute à la solution de l'ac. sulfurique, la base en solution (soude) se partage entre les deux acides : couleur et ac. sulfurique.

Si l'on introduit la laine dans ce bain, l'acide de la couleur et l'ac. sulfurique sont en partie neutralisés et absorbés; la couleur l'est en plus grande propor-

Digitized by Google

tion; l'équilibre de la solution est alors détruit en faveur de l'ac. sulfurique qui décomposera une nouvelle quantité de couleur-sel; l'acide-couleur libéré est à son tour absorbé par le tissu, et ainsi de suite. Le procédé continuerait ainsi jusqu'à l'absorption de tout l'acide-couleur par la laine; mais cet acide-couleur n'est pas distrait du champ des réactions et reste soumis à l'action dissolvante de la liqueur. Cette action, généralement faible, est quelfois considérable.

La rapidité avec laquelle l'acide-couleur est déplacé dépend des concentrations et des intensités des deux acides.

Il est bien connu que les couleurs qui unissent le mieux et épuisent le moins bien renferment des groupes très acides (sont polynitrées et polysulfonées, etc.) et, par suite, résistent au déplacement rapide par l'acide sulfurique.

Les expériences suivantes montrent comment se comportent les différents acides (les quantités employées sont équivalentes):

Exp. VII.

Teint avec	Rouge Palatine.	Bleu acide IV.	Tartrazine.
	Pour 100 de couleur dans les bains de teinture.		
a. 6,84 % HCl	0,15	Épuisé.	Épuisé.
b. 3,66 ac. oxal.	0,90	0,15	0,27
c. 3,00 H^2SO^4	1,4	0,35	0,85
d. 14,33 ac. acét.	4,2	1,1	6,4

L'acide chlorhydrique qui est le plus fort unit aussi le moins bien et il laisse moins de couleur dans les bains. C'est le contraire qui a lieu pour l'ac. acétique. L'ac. sulfurique semble se comporter d'une manière anormale; il devrait se placer entre les ac. chlorhydrique et oxalique et non pas entre celui-ci et l'ac. acétique.

Si l'on fait usage de quantités d'acide représentant des intensités égales, l'on devrait obtenir les mêmes résidus de couleur: c'est ce qui a lieu (excepté pour l'ac. sulfurique), D'où l'on peut déduire que la propriété d'un acide de teindre uniformément est *inversement* (ce mot a été omis) proportionnelle à son intensité acidique.

L'anomalie apparente de l'ac. sulfurique s'explique par l'absorption plus considérable de cet acide par la laine.

Quel est maintenant le rôle du sulfate de sodium ajouté au bain acide?

En premier lieu, le sulfate de soude est un des produits formés par l'action de l'ac. sulfurique sur la couleur-sel, et en augmentant la masse de ce produit on retarde la libération de l'acide-couleur et par suite la teinture.

Ensuite, c'est un des facteurs du changement qui s'opère entre l'acide-couleur sur la laine et ce sel même, réaction par laquelle la couleur rentre en dissolution. En augmentant donc le sulfate de soude en solution, on augmente aussi l'action redissolvante du bain de teinture.

Enfin, la fonction principale de l'acide sulfurique dans la teinture en bain acide semble être son action préparatoire sur la laine.

Ce fait a été démontré par Knecht et l'expérience est bien connue: un échantillon de laine bouillie dans une solution étendue de cet acide, puis lavée à l'eau chaude jusqu'à neutralité des eaux de lavage peut se teindre ensuite en nuance nourrie dans une solution neutre de couleur acide. Cette action directe sur la laine semble un peu modifiée par la présence du sulfate de sodium.

Les essais colorimétriques ont été faits avec des tubes de Nessler.

Il résulte enfin d'autres expériences que l'acide-couleur libre, en l'absence d'autre acide, n'est pas susceptible de teindre la laine.

L'auteur insiste, en terminant, sur l'étroite relation qui existe entre la propriété d'unir d'une couleur acide et la quantité de couleur qui reste dans les bains de teintures et voit là une méthode pour mesurer les propriétés d'unir des différentes couleurs-acides.

Dans la *discussion*, M. Marchlewski suggère que la manière dont se comportent les diverses couleurs-acides pourrait être expliquée par les physiciens: les matières colorantes qui possèdent la conductibilité électrique la plus grande uniraient le mieux. A une question de M. Jansen, M. Knecht répond que la laine bouillie avec l'ac. sulfurique, lavée à l'eau, puis avec un alcali faible, perd de nouveau la propriété de teindre un colorant acide sans addition au bain. Enfin, M. Green pense que l'action de l'ac. sulfurique sur la laine est peut-être d'ouvrir un noyau lactamique en libérant des groupes carboxylique et amines. R. L.

L'INDIGO ARTIFICIEL

SES SYNTHÈSES ET SA PRÉPARATION INDUSTRIELLE

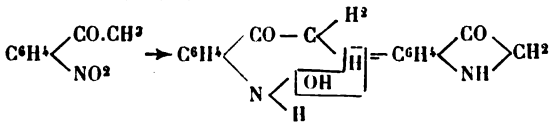
Par M. Václav HANZLIK, préparateur à l'École de chimie de Mulhouse.

Depuis 1856, où M. W. H. Perkin introduisit dans le commerce sa première matière colorante, la concurrence entre les matières colorantes naturelles et artificielles a commencé, et on doit constater que les dernières l'ont emporté. Actuellement, en effet, presque toutes les matières colorantes produites par la nature sont remplacées par de meilleures préparées artificiellement. L'exemple de l'alizarine reproduite synthétiquement par Graebe et Liebermann est un des plus connus. Restait encore l' « indigo à résoudre »; mais, depuis peu de temps, la concurrence entre l'indigo naturel et l'indigo artificiel est devenue sérieuse et, autant que l'on peut en présumer, c'est encore la chimie qui l'emportera. Depuis 1865, époque où les travaux de M. A. von Baeyer, concernant cette matière colorante, ont paru, on a fait beaucoup de découvertes dans cette voie; je vais en donner un résumé.

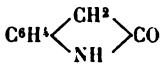
Déjà, en 1870, MM. Engler et Emmerling observèrent la formation de l'indigo par la réduction alcaline de l'*o.*-nitro-acétophénone; cette réaction réussit seulement dans des conditions

Digitized by Google

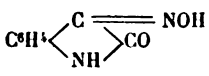
déterminées; elle s'explique aujourd'hui par les formules suivantes :



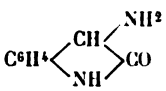
l'« indoxyle » qui en stat. nasc. et en solution alcaline par l'action de l'air s'oxyde en indigo. Peu de temps après la détermination de la constitution de l'isatine par M. Suida, en 1878, M. von Baeyer a publié sa première synthèse complète de l'indigo en partant de l'isatine artificielle préparée avec l'*o*.-nitrophénylacétique. Les corps qu'on obtient, dans les différentes phases de cette synthèse intéressante, sont les suivants : par réduction de l'*o*.-nitrophénylacétique, on a l'oxindol, c'est-à-dire l'anhydride interne de l'*o*.-aminophénylacétique :



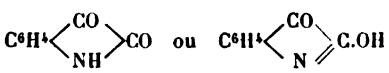
Celui-ci, transformé en oxime (isonitroso-oxindol),



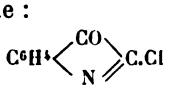
et ensuite réduit, donne l'amino-oxindol :



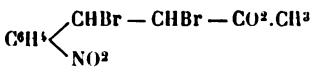
qui, par oxydation, donne l'isatine :



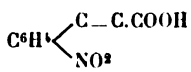
laquelle, traitée par un mélange de chlorure d'acétyle, de $PhCl^3$ et de Ph, se transforme en chlorure d'isatine :



qui, par le zinc et l'ac. acétique, fournit l'indigotine. A cette époque, la constitution de l'indigo n'était pas encore tout à fait établie. En 1880, nous voyons M. von Baeyer publier à nouveau deux méthodes de préparation de l'indigo en partant de l'*o*.-nitrocinnamique. Par nitration de l'ac. cinnamique, on a un mélange d'*o*. et de *p*. dérivés que l'on sépare à l'aide des éthers méthyliques; le premier, par addition d'une molécule de Br, est changé en éther méthylique de l'*o*.-nitrodibromcinnamique

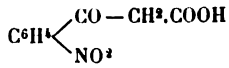


qui, dissout à froid dans des alcalis, fournit l'*o*.-nitrophénylpropiolique :



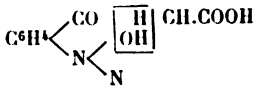
Celui-ci, légèrement chauffé en solution alcaline faible et en présence de réducteurs (xanthate, glucose, etc.), donne presque 70 % d'indigotine; cette réaction n'a pu être expliquée par Baeyer, mais, d'après tout ce que nous savons aujourd'hui, on peut établir les phases intermédiaires suivantes :

1. Addition d'eau :

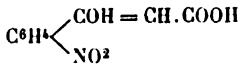


c'est-à-dire formation de l'*o*.-nitrobenzoylacétique.

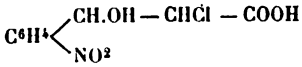
2. Réduction et élimination de l'eau



en donnant de l'ac. indoxylique, dont la solution alcaline, par l'action de l'air, fournit de l'indigo. Ce procédé a été introduit durant quelque temps dans l'impression; mais les prix trop élevés de l'« ac. propiolique », la décomposition rapide de la couleur à imprimer, l'odeur désagréable des tissus, empêchèrent la réussite du procédé, qui avait cependant des avantages pour la fixation simultanée d'autres couleurs. L'autre méthode, selon laquelle Baeyer a préparé l'indigotine, n'est jamais devenue technique, parce que l'*o*.-nitrophényloxyacrylique :

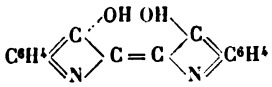


obtenu par l'action d'un alcali alcoolique sur l'*o*.-nitrophénylchlorlactique :



donne, par fusion, très peu d'indigotine.

Étant parvenu à la formation de l'indigo par réduction du diisatogène, que l'on prépare par l'action de H^2SO^4 concentré sur le di-*o*.-nitrodiphényldiacétylène, il publia ses travaux sur les indogénides et donna la vraie constitution de l'indigo. La formule de l'indigotine, publiée dernièrement par M. Green :

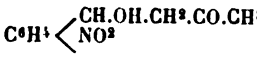


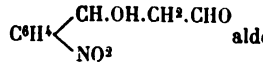
n'est qu'une formule de fantaisie, parce que, d'après elle, il ne pourrait exister d'indigo alcylé à l'azote. Or, M. von Baeyer a préparé la mono et la diaéthylindigotine et nous nous occupons à présent d'en préparer quelques autres.

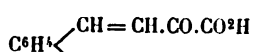
C'est en 1882 que MM. von Baeyer et Drewsen arrivèrent à la préparation de l'indigo en partant de l'*o*.-nitraldéhyde benzoïque, réaction qu'ils ont cédé à la Badische Anilin und Sodafabrik. Le brevet réserve la condensation de cet aldéhyde avec l'acétone, l'aldéhyde acétique et l'ac. pyruvique, qui se fait à froid en présence d'al-

Digitized by Google

cali faible. Les produits de condensation correspondent aux formules suivantes :

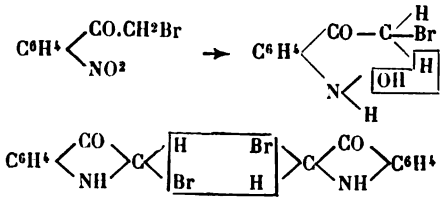

o-nitrophénylcétone lactique.


aldéhyde *o*-nitrophényllactique.

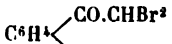

ac. *o*-nitrocinnamyle formique.

Tous ces corps, par les alcalis se transforment en indigo avec 75 % du rendement théorique. Mais de tous les brevets pris dans cette voie, il n'y a que celui de Kalle et Cie (D. R. P. 73377) qui ait acquis une importance technique, grâce à la combinaison bisulfitique de l'*o*.-nitrophénylcétone lactique soluble dans l'eau, et qui, par cela même, peut s'employer en impression. Mais ce « sel d'indigo » n'est pas stable ; on le prépare dans les fabriques d'impression en traitant 1 p. de cétone par 1 p. et demie de bisulfite de soude à 35 %, à une température de 50° C. Par l'emploi de ce sel, le rendement en indigo sur la fibre varie entre 35-40 %. Quoique la préparation de l'indigo en partant de l'*o*.-nitraldéhyde benzoïque soit une des plus belles, elle n'est guère employée aujourd'hui à cause des difficultés d'obtenir l'*o*.-nitroaldéhyde à bon marché ; le brevet récemment pris par la « Société chimique des usines du Rhône » (oxydation de l'*o*.-nitrotoluène par le PbO^2 en présence de l'ac. H^2SO^4) pourra peut-être remédier au susdit inconvénient.

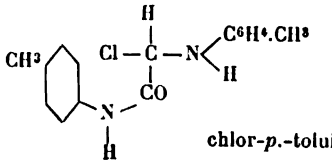
Aux synthèses précédentes, il faut en ajouter encore d'autres : en 1883, M. Gevekoht a réussi à transformer par le sulfure de NH^4 le ω-brom-*o*.-nitroacétophénone en indigo ; il se forme probablement les corps intermédiaires suivants :

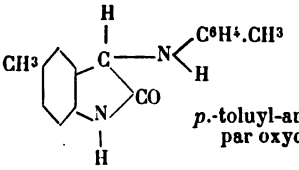


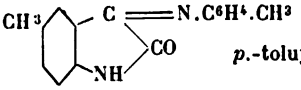
En 1884, von Baeyer et Bloem ont transformé le ω-bibrom-*o*.-aminoacétophénone :



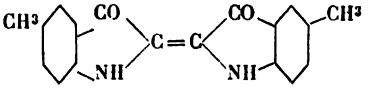
en indigotine, et P. J. Maeyer a trouvé une méthode très intéressante : en partant de la *p*.-toluidine et de l'ac. dichloracétique, il arrive à l'isatine paraméthylée, laquelle, d'après Baeyer, peut être transformée en indigo. Voici les corps intermédiaires :


chlor-*p*.-toluido-acétoluide.

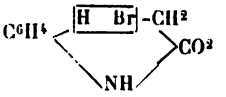

p.-toluyl-amino-*p*.-crésyloxindol qui, par oxydation, donne :


p.-toluyl-*p*.-crésylimineisatine.

Celle-ci se décompose par HCl en *p*.-toluidine et *p*.-crésylisatine, qui fournit :

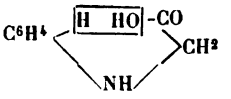


En 1890, M. Flimm a observé la formation de l'indigo en fondant rapidement un mélange de la bromacétanilide avec un peu plus de son poids de potasse caustique, dissolvant dans l'eau la masse fondue et précipitant l'indigo par l'air ; cette formation ne peut s'expliquer que par fermeture de la chaîne



et ensuite transposition moléculaire.

Toutes ces synthèses diverses, quoique très intéressantes au point de vue théorique, ne sont point susceptibles d'application industrielle, à cause des prix trop élevés des matières premières ou à cause des difficultés de préparation. C'est de cette époque (1890) que datent les observations de Heümann, Biedermann, Lederer et Lepetit, à savoir que le phénylglycocolle chauffé rapidement, à l'abri de l'air, avec 2 p. KOH à 260-270° C., donne une masse orangée qui contient de l'indoxyle :

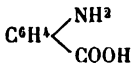


et qui, dissoute dans l'eau, donne de l'indigo par oxydation à l'aide d'un courant d'air. La synthèse est très simple, les matières premières bon marché, mais, malgré les essais tentés, on ne parvint point à des rendements satisfaisants. Néanmoins, Heümann alla plus loin : convaincu de l'importance industrielle que pouvait acquérir sa découverte, il améliora son procédé en partant du phénylglycocolle-*o*.-carboxylé. Étant parvenu à de bons rendements, il s'entendit avec la « Badische Anilin und Sodafabrik » pour l'exploitation de son brevet. Malgré la simplicité de la réaction d'Heümann, on dut travailler pendant sept ans pour rendre cette synthèse pratique. Il s'agissait avant tout de préparer l'ac. anthranilique à bon marché. Autant qu'il est possible d'être renseigné sur le procédé qui sert à sa fabrication, nous croyons savoir que l'on opère ainsi : on oxyde le naphtalène par SO^2 en

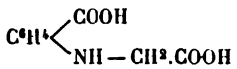
Digitized by Google

présence du sulfate de Hg (découverte fortuite), on obtient ainsi l'anhydride de l'ac. phtalique qui, soumis à l'action de NH^3, donne de la phtalimide; par l'action des alcalis en solution aqueuse, le noyau s'ouvre et donne naissance à l'ac. phtalamique :

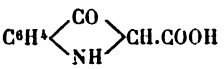
lequel, par l'action du chlorure de chaux (selon une vieille observation de Hoffmann) est changé en ac. anthranilique :



Celui-ci, suivant le procédé Heümann, est condensé avec l'ac. monochloracétique en solution aqueuse; le phénylglycocolle-*o*.-carboxylé



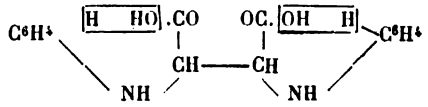
ainsi obtenu, chauffé à l'aide de l'air avec de la soude caustique, donne l'ac. indoxylique :



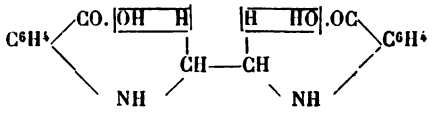
On a essayé de l'utiliser directement en impression en le dissolvant dans l'alcool et, après l'avoir épaissi, de l'imprimer sur tissu imprégné de carbonate de soude. Mais son emploi ne fut pas de longue durée. Aujourd'hui, la masse fondue est dissoute dans l'eau et on précipite l'indigo en faisant passer un courant d'air à chaud; on le filtre, lave et met en pâte à 20 %. Telle est la fabrication employée actuellement pour l'indigo; elle se base sur le bas prix des matières premières. Tandis que les prix du toluène (matière première pour la nitraldéhyde benzoïque) sont soumis à des variations considérables, qui peuvent avoir une répercussion fâcheuse sur un procédé industriel, le prix du naphtalène ne dépasse pas 15 francs les 100 k., et jusqu'à présent la spéculation n'a pas touché ce corps. L'indigo pur de la B. A. S. F. eut à surmonter de grands obstacles. On prétendit d'abord que c'était simplement de l'indigo naturel raffiné, puis on lui attribua toutes sortes de défauts; on prétendait que l'indigo naturel qui contient, outre l'indigotine, encore d'autres colorants (par exemple l'indirubine) ne pouvait pas être remplacé par le produit artificiel, etc., etc. Mais tout cela n'a pas duré; on dut se rendre à l'évidence, et on a constaté que c'est seulement l'indigo qui donne la vraie couleur bleue; l'indirubine de l'indigo naturel rend la couleur laide (par exemple les bleus faits avec de mauvais indigos, comme Madras, Kuspah, qui contiennent beaucoup d'indirubine). Cependant, cette indirubine ne joue pas un très grand rôle, étant *difficilement cuvable*. — La pâte fine de l'indigo artificiel est réduite très facilement dans la cuve; si l'indigo naturel est mal moulu, on a des pertes allant jusqu'à 15 %; l'indigo reste dans le résidu de la cuve (1).

Quoique l'indigo de la B. A. S. F. soit encore un produit tout nouveau, on peut déjà aujourd'hui lui prédire une grande importance technique; aussi le prix actuel, comparé à celui de l'indigo naturel, calculé à 100 %, est tout à fait normal. Il est à penser que l'indigo naturel, malgré les améliorations apportées dans sa culture, soutiendra difficilement la concurrence de l'indigo synthétique.

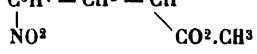
Dans les derniers temps, plusieurs nouvelles synthèses ont encore été proposées, mais elles ne sont pas utilisées dans la fabrication technique. En 1894, M. Vorländer fit connaître une formation de l'indigo à l'aide de l'ac. dianilidosuccinique; intéressante au point de vue chimique, elle ne pourra jamais concourir avec les méthodes ci-dessus indiquées, à cause du haut prix de la matière première et du *très mauvais* rendement. La réaction peut être représentée par la formule suivante :



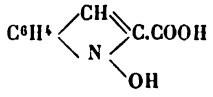
En 1895, MM. Fränkel et Spiro donnèrent une autre méthode de préparation de l'indigo : l'éthylènedianthranilique est converti par fusion, en un corps pas encore isolé qui, par oxydation à l'air, fournit de l'indigo :



En 1896-97, M. Reissert publia une méthode qui a, pour ainsi dire, certaines analogies avec celle de M. A. von Baeyer, en partant de l'ac. γ-oxyindolcarbonique; celui-ci prend naissance par l'action de l'*o*.-nitrochlorure de benzyle sur l'éther diméthylique de l'ac. malonique; l'éther diméthylique de l'ac. *o*.-nitrobenzylmalonique ainsi obtenu :



sous l'influence des alcalis concentrés, se converti en ac. γ-oxyindol-carbonique

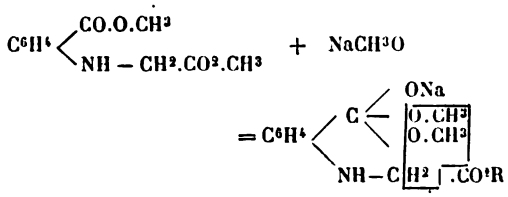


lequel, soumis à l'action de H^2SO^4 concentré, donne un corps qui, en solution alcaline, dépose de l'indigo sous l'influence de l'O de l'air. La méthode de MM. Vorländer et Schilling (1898), cédée récemment à Meister, Lucius et Brün-

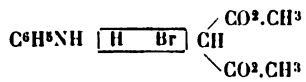
(1) Dans peu de temps, la B. A. S. F. produira l'hydrosulfite de soude pour cuver l'indigo et, d'après tout ce qu'on nous a dit, on l'aura sous la forme solide.

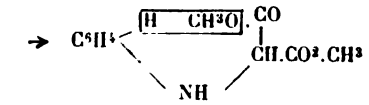
Digitized by Google

ning, repose sur le principe suivant : l'éther de l'ac. anthranilique condensé avec l'éther de l'ac. monochloracétique donne le diéther du phényl-glycocolle-*o*.-carboxylé qui, sous l'influence de l'éthylate de Na, ferme la chaîne suivant la formule :



le corps obtenu donne directement de l'indigo par l'action du Na. La méthode de Blank (1898), brevetée et cédée à Cassella, est basée sur les réactions suivantes :





éther méthylique de l'ac. indoxylique qui sert comme matière première pour la fabrication de l'indigo.

Outre les méthodes indiquées ci-dessus, il en existe encore un grand nombre d'autres (naturellement brevetées!) qui doivent servir à exploiter les brevets pris d'une autre façon (ordinairement mal choisie). Par exemple, d'après les observations de M. Heymann (1891), le noyau phénylglycocolle-*o*.-carboxylé se ferme aussi sous l'influence de H^2SO^4 concentré, mais, au lieu d'obtenir, l'indigo on a l'indigocarmin qui n'a pas de valeur. La même remarque s'applique aussi aux brevets pour la fabrication de l'indigo alkylé à l'azote. En résumé, la seule méthode pratique et employée en grand est celle de la B. A. S. F. que nous avons décrite ci-dessus.

Mulhouse, École de chimie, 7 avril 1899.

RELATIONS ENTRE LA NUANCE DE QUELQUES MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES PRÉPARÉES AVEC DES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS ET NITRÉS DES PHÉNÉTIDINES ET LA CONSTITUTION DE CES DÉRIVÉS

Par MM. Frédéric REVERDIN et F. DÜRING.

L'introduction d'un groupe *nitro* dans une amine diazotable exerce, comme on le sait, une certaine influence sur la nuance des matières colorantes azoïques qui en dérivent ; la position du groupe *nitro* relativement à celle du groupe *amino* (ou « *azo* ») doit aussi être prise en considération à ce point de vue. C'est ainsi que la *m.-nitraniline* diazotée et copulée avec l'acide salicylique fournit une matière colorante plus jaune que la *p.-nitraniline* diazotée ; le dérivé diazoïque de l'*o.-nitro-p.-phénétidine* ou *m.-nitro-p.-aminophénétol* $C^6H^3.OC^2H^5.NO^2.NH^2$ **1.3.4** développe sur la fibre traitée au β-naphtol une nuance rouge violet, tandis que dans les mêmes conditions la *m.-nitro-p.-phénétidine* ou *o.-nitro-p.-aminophénétol* $C^6H^3.OC^2H^5.NO^2.NH^2$. **1.2.4** donne une nuance rouge-orange ; ce fait a été signalé dans une demande de brevet des « Farbwerke Höchst » (1).

Rappelons encore que, d'après le brevet français 271908 du 4 novembre 1897, pris par la « Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse » (2), la *p.-nitro-o.-anisidine* ou *m.-(5)-nitro-o.-(2)-aminoanisol* $C^6H^3.OCH^3.NH^2.NO^2$ **1.2.5** se distingue de l'isomère *méta* ou *p.-nitro-o.-aminoanisol* $C^6H^3.OCH^3.NH^2.NO^2$ **1.2.4**, en ce sens que son dérivé diazoïque développe sur la fibre traitée au β-naphtol un rouge bleuâtre, tandis que celui du dérivé *méta* donne une nuance jaune-orange.

(1) P. A. F. 10058 du 19 juill. 1897, et 10903, du 16 avril 1898.

(2) *R. G. M. C.*, **2**, 1898, p. 198.

Ayant eu l'occasion de constater à plusieurs reprises que l'introduction du chlore ou du brome dans une amine diazotable modifie aussi la nuance des matières colorantes dérivées, nous avons trouvé intéressant de rechercher quelle est l'influence de la position respective du groupe NH^2 ou (N=N) et du groupe NO^2, ainsi que du groupe NH^2 ou (N=N) et de Cl ou Br, sur la nuance des matières colorantes azoïques obtenues avec les dérivés chlorés, bromés et nitrés des phénétidines.

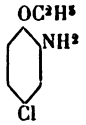
Nous avons préparé dans ce but un certain nombre de produits de substitution des phénétidines et nous renvoyons pour le détail de leur préparation et de leurs propriétés, ainsi que pour la description de leurs dérivés et la détermination de leur constitution, au mémoire publié dans les *Archives des sciences physiques et naturelles de Genève*, t. VII, p. 201.

Les bases en question ont été utilisées pour la production de matières colorantes sur la fibre traitée au β-naphtol, ainsi que pour la préparation de quelques couleurs azoïques ; en comparant les nuances obtenues par le développement sur la fibre, nous pouvons tirer entre autres, soit des renseignements qui nous ont été obligeamment communiqués par les « Farbwerke Höchst » d'après les essais exécutés par cette maison, soit de ceux que nous ont fourni nos propres essais, les conclusions suivantes :

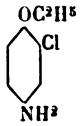
1° En impression, l'azoïque de β-naphtol développé sur la fibre en partant des *dérivés chlorés* est de nuance rouge-orange, plus jaune,

Digitized by Google

moins vif et moins solide à la lumière que l'azoïque obtenu en partant des *dérivés bromés*. Celui de la base



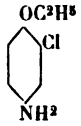
est un peu plus violacé que celui de la base



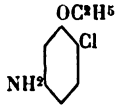
L'azoïque du *p*.-brom-*o*.-aminophénétol est de nuance légèrement plus jaune que celui de l'*o*.-brom-*p*.-aminophénétol; il devient plus jaune encore par le savonnage au bouillon.

2° Si l'on compare entre eux les échantillons teints au moyen des dérivés diazoïques par développement sur le coton préparé au β-naphtol, on trouve, pour ce qui concerne les dérivés chlorés, que c'est celui de l'*o*.-aminophénétol

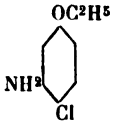
qui fournit la nuance la plus violette; vient ensuite celui du *p*.-aminophénétol



puis ceux du *m*.-aminophénétol

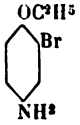


et

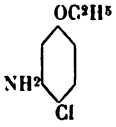


qui sont de la nuance la plus orange; la même remarque s'applique aux deux dérivés bromés

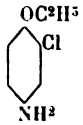
et



que nous avons examinés; ils sont en outre de nuance légèrement plus violette que les dérivés chlorés correspondants. On remarque encore que le dérivé chloré qui fournit la nuance la plus orange et qui donne même un orange très vif

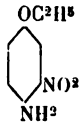


est celui dans lequel l'atome de chlore se trouve le plus rapproché du groupe amino. L'*o*.-aminophénétol lui-même donnant une nuance plus violette que son dérivé chloré en para relativement à OC^2H^5, lequel fournit encore un rouge violet, il semble que l'introduction du chlore modifie la nuance déterminée par le groupe amino (ou azo) seul, et cela d'autant plus profondément qu'il se trouve dans son voisinage le plus immédiat. Le fait que l'on peut constater d'après les essais de teinture que le dérivé

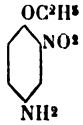


donne une nuance moins brune que le *p*.-aminophénétol non substitué tient aussi peut-être à une neutralisation partielle de l'influence du groupe amino (ou azo) par le chlore.

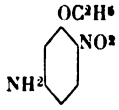
Quant aux *dérivés nitrés*, c'est le composé



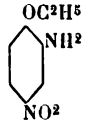
qui fournit la nuance la plus violette, tandis que le dérivé



donne une nuance rouge-orange (P. A. des « Farbwerke Höchst » 10058 et 10903); nous pouvons ajouter que le dérivé

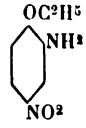


que nous avons encore préparé, donne une nuance rouge un peu moins violette que le *m*.-nitro-*p*.-aminophénétol, tandis que



fournit une nuance rouge-orange. Ceci a du reste été déjà signalé au sujet des nitroanisidines correspondantes dans le brevet de la « Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse » (P. A. F. 10233).

Les remarques faites au sujet des dérivés chlorés et bromés ne peuvent donc pas s'appliquer ici; tout ce que l'on peut déduire de nos essais de teinture, c'est que le dérivé



donne une nuance beaucoup plus orange que les dérivés correspondants renfermant, à la place de NO^2, Cl ou Br.

Digitized by Google

NOUVEAUX PUCES ET BRUNS AZOÏQUES

(*Échantillons nos 49 et 50*).

Par M. G. FOREL.

Les fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse viennent de lancer un nouveau « mordant pour brun azoïque » destiné à remplacer le β-naphtol dans la teinture et l'impression des diazos de benzidine ou de tolidine avec lesquels il donne des nuances allant du marron-chocolat au puce foncé.

Il n'est pas douteux que ce nouveau produit ne soit appelé à un grand succès, attendu les avantages importants qu'il présente sur le β-naphtol et dont les principaux sont les suivants.

Les pièces préparées en « mordant pour brun azoïque » ne sont pas, comme celles préparées en naphtol, sensibles à l'air et à la lumière, ce qui permet d'en préparer un nombre indéterminé à l'avance. Cette qualité est loin d'être négligeable, car tout coloriste sait les ennuis qu'amène souvent dans la pratique cette obligation de ne préparer en naphtol que juste le nombre de pièces à teindre ou imprimer dans la journée.

Le « mordant pour brun azoïque » renferme de plus, outre le phénol remplaçant le β-naphtol, un principe fixateur pour les couleurs d'enluminage, en sorte que pour l'article réserve il suffira d'imprimer sur le tissu ainsi préparé les couleurs d'aniline ordinaires additionnées de la quantité suffisante de sel d'étain, mais exemptes de tannin ou autre agent de fixation. De là économie considérable, abstraction faite de la composition plus simple des couleurs d'enluminage comparativement à celles employées sur β-naphtol, qui doivent toutes renfermer, outre le colorant et le sel d'étain, la quantité de tannin nécessaire à la formation de la laque.

Les pièces préparées avec ce « mordant pour brun azoïque » se laissent facilement vaporiser sans que la préparation en souffre nullement. Cette nouvelle et importante qualité, que ne possède pas le β-naphtol, permet d'obtenir ici un article enluminé solide, les laques de colorants basiques imprimées comme rongeants sur le fond pouvant dès lors être parfaitement fixées par un vaporisage même prolongé, tandis que pour les couleurs enluminages sur naphtol, on est obligé de se contenter du simple séchage à la mansarde après impression.

Enfin, les couleurs réalisées avec ce produit, outre qu'elles possèdent une grande solidité au savonnage, offrent plus de résistance à la lumière que les couleurs analogues sur naphtol. Cette résistance peut être même ordinairement augmentée par un passage en sulfate de cuivre, sous l'influence duquel les couleurs gagnent en même temps en intensité. Les bruns, bistres, etc., sur naphtols, ne subissent pas dans ces conditions cette heureuse influence.

La tolidine diazotée donne des nuances loutre, bistre, puce, pleines et corsées, plus foncées que le diazo de benzidine, qui engendre des couleurs plus rouges et plus claires. Par mélange des diazos, on réalisera les couleurs intermédiaires.

Mode d'emploi et traitement. — On dissout dans l'eau chaude le « mordant pour brun azoïque », à raison de 75 gr. par lit. d'eau, et passe par un linge. Le tissu est foulardé dans ce liquide et séché à la hot-flue ou au tambour. On imprime alors les diazos épaissis de benzidine ou de tolidine, sèche, lave et savonne. Pour uni, on passera en bain de tolidine diazotée, et l' « article réserve » s'obtiendra en imprimant sur le tissu préparé des couleurs d'aniline additionnées de sel d'étain ; on sèche, vaporise 5 à 20 minutes pour fixer les couleurs d'enluminage, développe en bain de diazo et lave. Pour le blanc, le sel d'étain n'est guère à conseiller, les blancs obtenus étant généralement insuffisants ; mais on pourra donner la préférence à un rongeant oxydant, au chlorate-prussiate par exemple, dont l'emploi est permis ici, puisqu'on peut vaporiser après impression.

Si on peut cuiver pour donner plus de solidité, on pourra soit ajouter le sel de cuivre dans le diazo, soit passer, après lavage et savonnage, à 70°-80° C., pendant 1 à 2 minutes dans un bain contenant 3 à 5 gr. de sulfate de cuivre par lit.

Les couleurs d'impression à la tolidine et à la benzidine se peuvent faire comme suit :

Diazo de tolidine pour impression.

210 gr. tolidine base sont dissous dans
210 cc. acide chlorhydrique 19° B. et
1000 cc. eau bouillante ;

refroidir lentement et ajouter :

2000 gr. glace et
350 cc. acide chlorhydrique 19° B.

Puis, quand la masse est bien refroidie, ajouter, entre 0° et 5° C.

520 cc. solution de nitrite de soude à 290 gr. par lit. ; laisser 1/4 d'heure, filtrer et mettre à 5 lit.

Pour l'impression :

4 lit. solution diazo ci-dessus,
5 lit. empois d'amidon 300/1,
400 gr. acétate de soude cristallisé,
600 cc. adragante épaisse 100/1 ; puis, mettre le tout à :
10 lit.

Digitized by Google

Diazo de benzidine pour impression.

310 gr. benzidine base sont dissous dans
266 gr. acide chlorhydrique 19° B. et
1750 cc. eau.

Refroidir lentement et ajouter :

1625 gr. glace
600 cc. acide chlorhydrique 19° B.

Puis, après refroidissement, ajouter, entre 0° et 5° C. :

245 gr. nitrite de soude
375 cc. eau.

Laisser 1/4 heure et filtrer sur :

6 lit. empois d'amidon 300/1

Enfin, pour l'impression, ajouter :

400 gr. acétate de soude cristallisé.

Diazo de tolidine pour teinture des unis et de l'article réserve.

On dissout :

210 gr. tolidine dans
1 lit. eau bouillante et
210 cc. acide chlorhydrique 19° B.

On refroidit avec :

350 cc. acide chlorhydrique 19° B.
2000 gr. glace.

Et, après refroidissement, on fait couler lentement, entre 0° et 5° C. :

520 cc. solution de nitrite de soude à 290 gr. par lit., laisse 1/4 d'heure, et filtre.

Avant teinture, on ajoute :

5 lit. eau
400 gr. acétate de soude cristallisé.

et met le tout à :

10 lit.

Pour les couleurs d'enluminage rongeant sur « mordant pour brun azoïque », on peut les faire de la manière suivante :

Couleur rongeant.

3000 gr. épaississant,
15 à 20 gr. matière colorante (thioflavine T, vert brillant, rhodamine, etc.),
300 gr. acide acétique 6° B.
1500 gr. eau,

3000 gr. épaississant,
900 gr. sel d'étain,
300 gr. acide tartrique,
450 gr. acétate de soude cristallisé.

9460

Épaississant.

1600 gr. amidon,
2000 gr. adragante épaissie 60/1,
2400 gr. eau,
240 gr. acide acétique 6°.

6240

Le rose se fait à la rhodamine 6G extra; le jaune à la thioflavine T ; le bleu au bleu-marine ; le vert s'obtient par un mélange de vert brillant et de thioflavine, etc.

On peut aussi imprimer sur la préparation en « mordant pour brun azoïque » des dessins à fond à plusieurs couleurs, le fond consistant en tolidine diazotée épaissie, les rentrures en couleurs d'aniline épaissie et additionnées de sel d'étain, telles qu'elles sont indiquées ci-dessus.

NOUVELLES COULEURS

Sétocyanine et Sétoglaucine (*Geigy*).

(*Échantillons nos 43 et 44.*)

Ces deux couleurs, dont la *Revue* a déjà donné les modes d'emploi pour la teinture et l'impression du coton (1), sont des colorants basiques chlorés de la famille du vert malachite orthosubstitué.

Ces colorants sont en effet obtenus par condensation de l'aldéhyde benzoïque orthochlorée avec les amines aromatiques secondaires et tertiaires, et par oxydation subséquente (2).

La *sétocyanine* teint la soie sur bain acide et donne des nuances très voisines de celles que l'on obtient avec le *bleu-glacier* (métadichlorobenzaldéhyde condensée avec monométhylorthotoluidine et oxydation); ces deux couleurs présentent les plus grandes analogies de propriétés et de constitution; la teinte obtenue avec la sétocyanine est un peu moins verte que celle du bleu-glacier; examinée à la lumière artificielle, la nuance verdit sans perdre de son éclat.

(1) *R. G. M. C.* **3**, p. 90.
(2) D. P. 9/126, 22 mai 1896-14 sept. 1897, *R. G. M. C.* **1**, p. 322.

Cette couleur rend des services pour l'obtention sur soie des nuances saphir.

Quoique colorant basique, la sétocyanine unit très bien sur laine, même en nuances claires; cette propriété tient à la présence du chlore dans la molécule, lequel communique de faibles propriétés acides à la couleur.

La solidité à la lumière, sur soie, est passable, très légèrement meilleure que celle du bleu-glacier. La solidité à l'eau et aux alcalis est identique, la solidité aux acides est bonne.

Réactions. — Poudre gris bleu, soluble dans l'eau en bleu verdâtre; les solutions chaudes, même diluées, se prennent par le refroidissement en gelée ; par HCl, la solution devient vert jaunâtre, et par un excès, jaune brun ; par NaOH : précipité jaune brun soluble en jaune dans l'éther; par NH^3 : précipité jaune sale; dans H^2SO^4 conc. : solution jaune brun devenant vert jaunâtre par dilution ; agitée avec du chloroforme, la solution acidulée par l'acide acétique cède sa couleur à ce dissolvant, qui se colore en bleu violacé.

La marque concentrée est pure, le produit commercial est coupé d'un peu de dextrine.

La *sétoglaucine* teint la soie sur bain acide en une nuance vert bleu très pure, que l'on ne peut obtenir

Digitized by Google

avec aucun autre colorant basique; les nuances se rapprochent cependant de celles fournies par les bleus-turquoise 2B et G de Bayer, qui présentent avec cette couleur d'assez grandes analogies.

Sur soie, la solidité à la lumière est comparable à celle des bleus-turquoise et de la sétocyanine, la solidité à l'eau et aux acides suffisante; à l'alcali, très bonne.

Réactions. — Poudre gris bleu, soluble dans l'eau en bleu vert; par HCl : la solution devient vert jaunâtre et par un excès jaune brun; par NaOH à froid, précipité bleu; à chaud, précipité rouge-brique soluble en jaune dans l'éther; NH^3 à froid est sans action; dans H^2SO^4 conc. : solution jaune brun, devenant vert jaunâtre par dilution; agitée avec du chloroforme, la solution acidulée par l'acide acétique cède sa couleur à ce dissolvant qui se colore en vert bleu.

Les échantillons n°s 43 et 44 ont été teints en bain de savon de dégommage coupé à l'acide sulfurique, sur trame diamantée, avec 1,5 $^0/_0$ de colorant.

P. S.

Alizarine saphirol B en pate (*Bayer*).

(*Échantillons n°s 45 et 46.*)

Cette marque d'un produit, dont nous avons déjà parlé à différentes reprises (Voy. *R. G. M. C.*, **1**, 1897; **2**, 1898; **3**, 1899), est destinée spécialement à l'impression sur tissu de laine ou système Vigoureux, et sur coton.

Sur laine, on imprime en épaississant à la british-gum; par exemple, pour l'échantillon n° 45, on a employé :

75 gr. alizarine saphirol B pâte,
450 gr. british-gum,
900 gr. eau,
100 gr. ac. acétique 6° B. (30 $^0/_0$).

Après cuisson, on imprime sur laine chlorée (mousseline), vaporise 1 h. à basse pression, lave et sèche.

Pour le coton, on emploie les mordants de chrome ou d'alumine (acétate). On peut ajouter de la chaux à l'alumine.

On imprime sur tissu huilé, vaporise 1 h., dégomme et savonne avec précaution, la couleur ne résistant pas très bien au lavage.

Chromocyanines (*Durand, Huguenin et Cie*).

(*Échantillon n° 47.*)

Les marques V et B de ce produit donnent, fixées au chrome, un violet et un bleu d'une vivacité remarquable pour des couleurs à mordant.

Leur résistance au chlore, sans atteindre celle des roses d'alizarine ou de nitro-alizarine, surpasse celle de la céruléine et du brun d'anthracène, ainsi que celle, plus élevée, de la graine de Perse au chrome. Elle se montre au moins égale à celle du bleu d'alizarine.

A la lumière, la résistance n'a pu être déterminée, faute de soleil. Nous reviendrons sur ce point plus tard.

Ces couleurs permettent l'enlevage blanc au chlorate-prussiate, le bleu mieux que le violet.

Comme caractères tinctoriaux, la chromocyanine bleue offre les particularités suivantes :

Le seul mordant intéressant est le chrome. Le thorium et le zirconium donnent une fixation qui résiste moins au savon, nuance plus rougeâtre.

Le titane donne un ton plus foncé que le chrome mais après savonnage, cette supériorité disparaît.

La glucine et l'alumine donnent des nuances rougeâtres qui se démontent totalement au savon, à 60°,30.

La glucine, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le cadmium, le manganèse, se teignent peu; l'antimoine ne se *teint pas du tout.*

Le plomb se teint, et cette teinture se démonte totalement au savon.

L'étain donne une nuance violacée peu vive, qui résiste partiellement au savon.

Le bismuth se comporte à peu près comme l'étain, mais la nuance est moins vive encore et plus rougeâtre.

La *chromocyanine violette* offre des caractères très différents :

L'affinité pour les mordants métalliques est beaucoup plus grande :

Ti, Cr, Fe, Th, Zr, Cu, Y, donnent des laques qui résistent au savon; Ur et Cu sont rougeâtres.

Sn, Gl, Al, Mn, Bi sont fortement attaqués au savon.

Ce, Co, Ni, Zn, Cd, se teignent peu.

Sb ne se teint pas.

Ces couleurs sont très intéressantes, et si elles subissent l'épreuve du soleil, elles auront certainement un grand avenir.

A. S.

Bleu P. R. C. (*Durand, Huguenin et Cie*).

(*Échantillon n° 48*).

Ce bleu est du genre des chromocyanines dont il offre les mêmes caractères. Il tient le milieu entre les deux chromocyanines B et V, quant à ses propriétés tinctoriales, sa résistance au chlore et la façon dont il se comporte à l'enlevage chlorate, prussiate.

L'impression se fait sur mordant de chrome (acétate); pour la teinture on mordance au bisulfite de chrome.

Le bleu P. R. C. comme les chromocyanines, convient au rongeage sur rouge de paranitraniline. On se sert pour cela du *Rongeant pour blanc PN* (*Farbwerke Hoescht*) dont il a déjà été parlé dans cette *Revue* (*R. G. M. C.*, **1**, 1897, p. 44). L'échantillon n° 48 montre l'effet obtenu.

Il ne faut pas oublier que le bleu P. R. C. sort jaune du vaporisage et ne se développe qu'au lavage.

PROCÉDÉ POUR AUGMENTER LE BRILLANT DES TISSUS DE COTON

Par M. G. KNOOP.

Si la méthode de Thomas et Prévost a trouvé une grande application pour donner un aspect soyeux au coton en fils, il n'en est pas de même pour les tissus. Les autres méthodes qu'on a substituées au procédé original, pour obvier aux difficultés mécaniques qu'il comporte, paraissent avoir donné des résultats imparfaits tout en présentant des inconvénients d'un autre genre.

Une solution satisfaisante du problème faisant défaut, il n'est peut-être pas sans intérêt

Digitized by Google

d'essayer le procédé suivant, simple et peu coûteux, qui, sans donner au coton le vrai brillant de la soie, en rehausse sensiblement le lustre.

Foularder le tissu en soude caustique à 20° B. avec ou sans addition d'une matière grasse (huile pour rouge ou glycérine), chauffer le bain à 30 ou 40° R. Au sortir du foulard, la pièce passe immédiatement sur un tambour à sécher : il est important que le tambour soit aussi rapproché que possible du foulard, afin de laisser le tissu moins longtemps au contact de l'air, quelques secondes à peine.

Au sortir des tambours, le tissu complètement sec est dur et très cassant : il doit être manipulé avec précaution. Passer en acide sulfurique à 4 ou 5° B., laver à fond et sécher. Pour diminuer la teinte jaunâtre du tissu, on donne un léger chlorage.

Un tissu de coton traité par ce procédé se rétrécit très peu ; il acquiert de la souplesse et de l'épaisseur. En prenant l'étoffe à grands plis et en la regardant à distance, on constate de beaux reflets soyeux.

La qualité du tissu joue un grand rôle dans la réussite de ce procédé. Une bonne satinette donne un excellent résultat.

Le mercerisage doit et peut être complètement évité ; si la préparation est bien faite, l'affinité aux colorants est diminuée.

Pour bien des articles, on peut appliquer ce traitement aux tissus écrus qui donnent un tout aussi bon résultat que les tissus blanchis.

Manufacture de Danilowo, à Moscou.

LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

Par M. O. PIEQUET.

DES NOIRS SUR SOIE ET DE LA CHARGE DES SOIES

La teinture de la soie en noir a toujours été une opération compliquée, pouvant en quelque sorte se comparer, tout au moins par la multiplicité des opérations, avec la teinture du coton en rouge d'Andrinople. Bien que la beauté du noir dépende en grande partie du nombre de passages en bains de mordançage et de teinture, ce n'est pas seulement dans le but d'avoir un noir plus ou moins corsé que l'on a toujours fait varier les diverses opérations : c'était, dans beaucoup de cas, pour augmenter le poids de la matière mise en œuvre. En effet, dans la région lyonnaise, où la soie se vendait autrefois à la longueur, on faisait des noirs « légers », tandis qu'à Tours, où elle se vendait au poids, on avait une propension particulière à ne faire que des noirs « pesants ». Le noir anglais était d'ailleurs plus chargé encore que le noir de Tours, et peu à peu, la concurrence s'en mêlant, on est arrivé aux charges actuelles qui, dans certains cas, nous a-t-on affirmé, atteignent 800 °/₀. Au commencement du XIXe siècle, on considérait que la teinture en noir devait réparer exactement la perte causée par le décreusage (on n'engallait pas les noirs écrus) ; le teinturier vendait le *noir de poids* au marchand à raison de 100 °/₀.

Les recommandations suivantes, que nous trouvons dans l'ouvrage de Hommassel, ne sont plus guère de saison aujourd'hui :

« Avant de rendre les soies au marchand, il faut donner à chaque mateau quelques coups de cheville pour les adoucir de leur teinture et leur donner bonne mine ; ensuite on les pèse et on a l'attention de ne pas s'exposer à en rendre plus qu'il ne faut, parce qu'il y a des marchands et des fabricants qui font payer aux teinturiers le surplus de ce qu'il doit leur en coûter pour le dévidage, attribuant à la maladresse du teinturier la surcharge de leur soie par la teinture. »

Nous ne parlerons pas ici du *piquage d'once*, qui a pu être pratiqué par des teinturiers peu scrupuleux, mais ne saurait échapper aux fabricants de notre époque, initiés à tous les détails de la teinture et des opérations accessoires, et renseignés chaque fois qu'ils le désirent par les services publics de mesurage et de conditionnement.

Les noirs se faisaient autrefois exclusivement par des passages alternatifs en bain de noix de galle et en bain de fer ou *cuve au noir*. C'est dans la composition de cette *cuve au noir* que s'exerçait la fantaisiste imagination des teinturiers : c'était à qui parviendrait à y adjoindre des produits ignorés des confrères, chacun prétendant ou croyant obtenir des résultats meilleurs. Macquer, dans son *Traité de la teinture des soies*, nous initie à la composition d'une de ces cuves. La limaille de fer, ou mieux la moulée provenant de l'auget des meules à aiguiser, servait de base à la préparation, avec du sulfate de fer ou couperose de diverses provenances ; on y ajoutait du sublimé corrosif ou bichlorure de mercure, du sel de cuisine, du sel ammoniac, du salpêtre, de la litharge, de l'arsenic blanc, de l'orpiment ou sulfure d'arsenic, puis du vinaigre fort, de l'agaric commun, du fenugrec, du carvi ou cumine, de la coloquinte, des baies de nerprun, du psyllium, de la graine de lin, de l'écorce de bouleau, de la gomme arabique, etc. Il est évident qu'en procédant par éliminations successives, on serait arrivé facilement à réduire la cuve au noir à ses seuls éléments utiles : sels de fer et matière mucilagineuse ou gommeuse ; mais on cherchait plutôt à compliquer qu'à simplifier ; on pensait obtenir un plus beau noir en réunissant un grand nombre de couleurs sur la fibre, et on employait simultanément ou suc-

Digitized by Google

cessivement l'indigo, la noix de galle, le bois de campêche, la garance et la gaude. On arrivait à un noir assez corsé, mais en même temps la soie était fatiguée et devenait cassante; les étoffes tissées avec le fil ainsi traité étaient comme brûlées.

Le noir de Vitalis présentait un progrès considérable sur les procédés alors en usage; il est assez curieux d'apprendre, par Vitalis lui-même, que c'est dans l'*Art de la teinture en soie* de Macquer qu'il a trouvé l'idée première de son procédé (1). Macquer reconnaissait, en effet, que le sulfate de fer contribuait à durcir et à énerver la soie, de telle sorte que les étoffes teintes en noir résistaient beaucoup moins à l'usage que celles teintes en d'autres couleurs.

« Comme le fer, dit-il, uni à tout autre acide, et même aux acides végétaux, est capable de produire du noir avec les astringents végétaux, il y a tout lieu de croire qu'en substituant d'autres combinaisons de ce métal à la couperose, on pourrait remédier à cet inconvénient. Ce sont certainement de bonnes et utiles expériences à faire. »

Malgré la confiance qu'il paraissait avoir dans cette modification des procédés qu'il décrit, Macquer, imitant en cela son contemporain Hellot, laissa à d'autres le soin d'exécuter ces « bonnes et utiles expériences », et ce n'est qu'au bout d'une cinquantaine d'années que Vitalis en entreprit la réalisation. Voici les détails intéressants qu'il donne dans son ouvrage (2).

« Je dois pourtant observer que dans la méthode rapportée par Macquer, la couperose n'est pas le seul ingrédient qui puisse altérer la soie: l'arsenic blanc ou l'acide arsénieux, le sublimé corrosif, le réalgar, l'orpiment, et beaucoup d'autres substances métalliques qui entrent dans la composition de ce bain de noir, doivent nécessairement exercer une action qui affaiblit singulièrement le tissu de la soie.

« Ce premier vice de la méthode dont il s'agit en ce moment n'est pas le seul qu'on puisse lui reprocher.

« Cette méthode pèche encore : 1° par la multiplicité des drogues qu'on y emploie, et dont les unes sont superflues, et les autres nuisibles; 2° par le grand nombre de manipulations qu'elle exige, ce qui ajoute encore à la dépense.

« C'est aussi l'avis de M. Thomas Henry, de la R. S. de Londres et de la P. S. d'Amérique, lorsqu'il disait : « Les améliorations qui ont été « faites à la teinture en noir sont peut-être la « plus forte preuve de l'utilité des connaissances « chimiques; et on ne peut apporter un exem- « ple plus frappant des inconvénients qu'en- « traîne l'ignorance des principes de la chimie, « que le procédé suivi en France, comme nous « l'apprend Macquer, pour teindre la soie en « noir, et dans lequel il n'entre pas moins de « trente ingrédients, dont la plupart sont la « même chose sous différentes dénominations, « et dont les autres tendent réciproquement à « détruire leur action. »

« Le procédé indiqué par Macquer ne peut donc plus être regardé aujourd'hui que comme une de ces compositions monstrueuses, faites sans règles et sans principes, et dont il faudrait se hâter de purger l'art de la teinture, si les ateliers n'en eussent déjà fait eux-mêmes justice depuis longtemps.

« On préfère aujourd'hui, avec raison, un procédé donné en 1776 par Anglès, dans un mémoire présenté à l'Académie de Lyon, qui avait proposé un prix sur ce sujet.

« Je vais donner une idée de ce procédé, afin que l'on puisse le comparer avec le procédé nouveau que je propose.

« Anglès donne d'abord à la soie un bon fond de fauve par le brou de noix, puis un bon pied de bleu par le campêche et le vert-de-gris, le bleu de cuve étant moins favorable au noir sur soie. L'auteur aurait pu dire qu'il lui est même préjudiciable.

« Ayant ensuite préparé un bain de noix de galle et de sumac, auquel il ajoute par parties égales une certaine proportion de couperose et de gomme arabique, il y plonge la soie, préparée comme on vient de le dire, ayant soin que la température ne s'élève pas au delà de 40° R. Au bout de deux heures, on évente et on sèche.

« On fortifie alors le bain par une addition de couperose, et on répète l'immersion, qui dure encore deux heures, et au même degré de chaleur. On évente de nouveau, on sèche et on donne deux battures.

« On fait alors une troisième immersion qui doit durer quatre ou cinq heures ; on relève, on sèche, on donne deux battures, et on termine par un bain de gaude pour adoucir la soie.

« Je conviens que l'excès d'acide sulfurique que pouvait contenir la couperose employée encore dans ce procédé peut être absorbé, du moins en partie, par la gomme arabique, sur laquelle on sait que l'acide sulfurique exerce une action; mais l'emploi de la gomme, nécessaire d'ailleurs pour empêcher le fer de se précipiter trop promptement, est très dispendieux, et une méthode qui n'exigerait point cet emploi me semblerait, sous ce rapport seul, mériter à bon droit la préférence.

« Or, dans le procédé que j'annonce, et qui est sanctionné par l'expérience, j'évite également de me servir et de la couperose et de la gomme arabique.

« Voici de quelle manière je procède :

« Quoique l'on puisse teindre sur cru (la soie crue prend plus facilement la couleur noire que la soie décreusée, mais le noir en est moins parfait), je commence par donner à la soie la cuite ordinaire, avec vingt livres de savon, et après que la soie a été bien lavée et bien dégorgée, je la mets à sécher.

(1) Voy. *Actes de l'Académie de Rouen*, année 1809.

(2) Vitalis, *Cours élémentaire de teinture*. Paris et Rouen, 1823.

Digitized by Google

« La dessiccation étant achevée, je passe les mateaux dans une décoction de galle en sorte, dans la proportion de deux onces par livre de matière. Le bain de galle doit être médiocrement chaud. On y lise d'abord les mateaux, et on les y foule légèrement, afin de faire pénétrer la galle et de bien unir la couleur; on abat ensuite dans le bain, qui doit être entretenu tiède pendant quinze ou dix-huit heures; on lave ensuite et on sèche.

« La soie étant bien sèche de sa galle, je la mets dans un bain tiède de pyrolignite de fer à 5 degrés Baumé. On lise pendant quelque temps la soie dans ce bain pour bien unir la couleur : on l'abat ensuite et on l'y tient plongée, et un peu chaudement, pendant cinq ou six heures, ayant soin de la relever et de l'éventer de temps en temps.

« Au sortir du bain de pyrolignite de fer, on exprime, on tord à la cheville et on sèche à l'air si le temps le permet, ou sous un hangar dans les temps pluvieux ou humides.

« La soie étant sèche, on donne une ou deux battures, et on procède à un nouvel engallage, qui se fait avec le restant de l'engallage précédent, augmenté d'une once et demie de galle par livre de soie. On laisse tremper comme il a déjà été dit, puis on relève, on tord et on sèche.

« Ce second engallage est suivi d'un bain neuf et tiède de pyrolignite de fer, à 4° B., avec les précautions recommandées plus haut. On relève encore, on exprime et on sèche.

« Après avoir donné une ou deux battures, on passe à un troisième engallage; on donne ensuite un bain de pyrolignite de fer à 3°, on lave et on sèche.

« Si l'on veut avoir un noir pesant, on fera un quatrième engallage neuf, avec une once de galle par livre de soie, suivi d'un quatrième bain de pyrolignite à 3° B. On lave avec soin et on sèche.

« La gomme que l'on emploie en suivant le procédé d'Anglès, donne à la soie un brillant très recherché dans le commerce. J'y supplée en plongeant la soie, après qu'elle a reçu la teinture et en la lisant, pendant quelque temps dans un léger bain de savon tiède; après quoi on lave et on fait sécher pour la dernière fois.

« Du reste, ma méthode n'exclut point l'emploi de la gomme, qu'on ferait alors dissoudre dans le bain ferrugineux. On pourrait même, dans les ateliers où l'on tient absolument au procédé d'Anglès, ou à tout autre semblable, en suivre toutes les manipulations, et profiter cependant de la partie essentielle du mien, en substituant le pyrolignite de fer à la couperose. On y gagnerait plus d'intensité et de solidité dans la couleur, et la soie elle-même en souffrirait moins. »

Vitalis, comme on l'a sans doute remarqué, change légèrement de ton à la fin de sa description ; on doit reconnaître toutefois que la substitution du pyrolignite de fer au sulfate constituait un réel perfectionnement; il y avait une économie de temps et de produits, et la couleur obtenue était belle et solide ; ce noir résiste parfaitement aux acides faibles, à l'air, à la lumière et au savon.

Dès que Vitalis eut fait connaître son procédé de teinture en noir, la plupart des teinturiers l'adoptèrent à l'exclusion des anciennes formules ; mais chacun y apporta des modifications plus ou moins profondes ; c'est surtout dans les matières tannantes que les changements se sont opérés; le sumac, l'extrait de châtaignier, le cachou, etc., ont peu à peu remplacé la noix de galle ; on a aussi, dans beaucoup de procédés, supprimé complètement ces produits.

Le sulfate ferrique, pur ou mélangé de nitrate ou d'acétate, joue un rôle important dans la teinture de la soie en noir. Le bleutage au prussiate donne un ton particulier au noir, et la dureté de la soie est fortement atténuée par des passages en émulsion d'huile d'olive. En outre, l'emploi du campêche permet d'obtenir des noirs plus veloutés et plus profonds qu'avec la galle seule.

On fait sur soie des noirs de toutes sortes : on peut énumérer au moins une trentaine de noirs différents suivant les genres de soie et suivant que l'on cherche à donner à la fibre plus ou moins de charge. M. Marius Moyret, dans son excellent ouvrage sur la *Teinture des soies*, décrit tout au long la plupart de ces noirs ; il serait sans intérêt de résumer les procédés qu'il indique ; nous en avons aussi réuni un certain nombre des plus importants, mais tirés d'autres sources, dans *la Chimie des Teinturiers*. Nous rappellerons seulement que si l'on peut faire des noirs estimés avec quelques opérations assez simples, on fait aussi des noirs par teintures successives, dont la fabrication ininterrompue dure quinze jours, et qui n'exigent pas moins de trente-sept manipulations différentes, sans compter les nombreux rinçages et les opérations accessoires (1).

Les couleurs artificielles, même avant la découverte des noirs directs, ont été employées dès le début pour la teinture de la soie en noir. On s'est d'abord servi de matières colorantes basiques dans le but de rehausser l'éclat du noir ordinaire, et de lui donner un ton particulier. C'est surtout le violet d'aniline que l'on emploie pour cet usage. On a ensuite cherché à composer des mélanges donnant un noir de toutes pièces, mais on n'a vraiment réussi que lorsque l'on a eu à sa disposition les colorants azoïques et sulfoconjugués. Un mélange de roccelline, d'orangé ou de citronine et de vert sulfoconjugué, donne un noir dont l'on peut varier la teinte et l'intensité suivant les besoins ; ce noir suffit dans certains articles ordinaires.

Les noirs directs, noir naphtol, noirs diamine, etc., etc., occupent maintenant une place impor-

(1) Voy. *La Teinture des soies*, par Marius Moyret. Lyon, 1877, p. 566.

Digitized by Google

tante dans la teinture de la soie ; les noirs diamine, par exemple, peuvent être diazotés, puis développés en β-naphtol, résorcine, *m*.-toluylène diamine ; les nuances pures ou copulées donnent sur soie les mêmes résultats que sur coton.

Nous avons fait remarquer en passant que dans la teinture de la soie en noir la multiplicité des opérations visait au moins autant l'augmentation du poids que la beauté de la nuance ; les teinturiers, ne cherchant d'abord qu'à regagner la perte subie au décreusage, se trouvèrent tout naturellement portés à profiter de cette faculté qu'a la soie d'absorber certains produits, comme les extraits végétaux et les sels métalliques. Il n'est pas impossible que quelques teinturiers peu scrupuleux aient remplacé par une charge anormale des prélèvements opérés sur la marchandise, mais les fabricants qui leur confiaient de la soie à teindre n'ont pas dû tarder à s'en apercevoir par les différences de métrages constatées au dévidage, et ils en sont venus à recommander eux-mêmes au teinturier de charger dans une proportion indiquée les soies remises. Il est évident, comme nous l'avons dit plus haut, que ces soies étaient employées dans les tissus où le poids constitue un élément important d'appréciation. Dans les soies à coudre par exemple, la charge peut être nuisible pour plusieurs raisons : la soie est sujette à poudrer et sa solidité, sans être forcément altérée, est souvent compromise par les opérations de la charge ; c'est ce qui justifie le soin que l'on a de ne livrer à cet usage que des soies non chargées. Les fabricants en avertissent d'ailleurs leurs clients ; nous lisons en effet sur un carton de soie à coudre : « Cette soie étant vendue à la longueur, le consommateur est assuré qu'elle est pure de toute charge. »

La teinture en noir se prêtait mieux que toutes les autres aux opérations de la charge : les passages en matières astringentes, fixées par des sels métalliques, présentaient peu d'inconvénients au point de vue de la nuance ; on arrivait, par une succession bien comprise d'engallages, rouillages, cachoutages, etc, à augmenter le poids de la soie au point de faire rendre à 1 k. de cette matière jusqu'à 4 k. 500 après teinture.

Les nuances foncées se prêtaient à la charge dans une mesure en quelque sorte proportionnelle à leur intensité. Les procédés de charge étaient d'ailleurs à peu près les mêmes que pour le noir, mais on comprend aisément que la nature des sels métalliques n'était pas indifférente ; on employait surtout les matières tanniques. Pour le blanc et les couleurs claires, le problème était plus difficile ; dans le début, on se servait uniquement de sucre ou de glucose pour augmenter le poids de la soie. Le procédé n'était pas bien compliqué : on passait la soie dans un sirop plus ou moins concentré, on tordait bien également et on séchait ; on ne pouvait d'ailleurs guère dépasser 25 % comme maximum de charge.

Cette manière de procéder avait de nombreux inconvénients : la charge ne tenait pas et pouvait être éliminée par un simple lavage à l'eau ; les plus légères traces d'humidité se remarquaient sur les étoffes ainsi traitées, qui devenaient facilement moites et pâteuses ; en outre, elles avaient une tendance déplorable à attirer les mouches. Des teinturiers ingénieux avaient cherché à atténuer cette fâcheuse propriété en additionnant le sirop de *quassia amara*, produit qui sert de base à certains papiers tue-mouches ; nous ne nous étendrons pas sur les conséquences de cette addition.

On essaya aussi d'ajouter au sirop de sucre ou de glucose des sels de magnésium, sulfate ou chlorure ; le perfectionnement n'était pas d'une bien grande importance.

La charge au bichlorure d'étain et au sous-acétate de plomb (cette dernière surtout pour noir, à cause de la coloration que prennent les sels de plomb sous l'influence des émanations sulfurées), reposant sur la dissociation de ces sels en présence de l'eau et de la fibre, résolvait mal le problème ; le travail dans des bains corrosifs ou toxiques était dangereux pour la santé des ouvriers, et le dépôt d'oxyde métallique donnait à la soie un toucher sec qui dénaturait ce textile, dont le brillant était en même temps diminué ; en outre, les couleurs pouvaient être altérées ou même détruites. Si l'on voulait rendre à la soie sa souplesse primitive, on n'y parvenait pas complètement, et une grande partie de la charge était perdue.

Un premier pas important dans la charge des couleurs claires consistait dans l'emploi des sels de baryte ; la soie, imprégnée de chlorure de baryum et passée ensuite en sulfate de soude, retenait dans ses pores et à sa surface du sulfate de baryte blanc et pesant.

Le principe était bon, mais l'application laissait beaucoup à désirer. Le brillant de la soie disparaissait complètement ; « la soie ainsi traitée, dit M. Marius Moyret, est d'un blanc mat, terreuse, et ressemble à du coton blanchi. Le savonnage au bouillant et des battures répétées sur la pierre lui rendent peu à peu ses propriétés, mais en même temps la charge s'en va. »

Il eût suffi aux teinturiers, pour se rendre compte du résultat avant même de faire des essais sur la soie, de produire dans de simples tubes à essais les réactions qu'ils se proposaient d'obtenir : l'aspect seul des précipités fournis pouvait leur donner des renseignements précieux. Un précipité pulvérulent, lourd, presque cristallin, comme le sulfate de baryte, est tout à fait inapte à se fixer dans les pores d'une matière aussi délicate que la soie. Il n'en est pas de même des précipités gélatineux donnés par les sels d'étain, d'alumine, de magnésie, de zinc et autres du même genre, qui se fixent fort bien par double décomposition, et dont on a obtenu des résultats entièrement satisfaisants. Un procès récent, non encore terminé, donne une

Digitized by Google

actualité toute particulière à cette intéressante question.

L'emploi des sels d'alumine dans la teinture de la soie est très ancien ; nous avons vu plus haut, à propos de la teinture en rouges d'alizarine et autres, en jaune, etc., qu'un simple trempage suffisamment prolongé dans une dissolution d'alun suffit pour fixer sur la soie assez d'alumine pour donner en teinture des rouges très foncés ; mais l'augmentation de poids n'est pas ce que l'on peut appeler une charge, et cette augmentation a une limite assez restreinte, quels que soient le nombre et la durée des passages. Par contre, si l'on a en vue, non pas le mordançage, mais la charge de la soie, la manière dont est fixée l'alumine n'a plus la même importance, et on arrive, en fixant cette base incolore par double décomposition, à augmenter le poids de la soie dans des proportions considérables.

L'emploi séparé ou combiné des sels énumérés permet d'obtenir des charges atteignant, aussi bien pour les couleurs claires que pour les noirs, jusqu'à huit fois le poids de la matière mise en œuvre. On doit utiliser, comme il est facile de le comprendre, des produits et des fixateurs sans action sur les couleurs; les sels d'alumine, de magnésie, et même les sels d'étain et de zinc, ont d'ailleurs peu d'influence sur les matières colorantes actuellement en usage. Comme sels d'alumine, le sulfate et l'alun sont à peu près les seuls employés ; le chlorure stanneux sert également comme élément de charge, mais on fixe surtout l'étain à l'état de stannate ; le sulfate et le chlorure de magnésium, le sulfate de zinc, se fixent de la même manière que les sels d'alumine. Le sel fixateur doit être choisi parmi ceux qui peuvent fournir leur quote-part de matière insoluble : silicates, stannates, aluminates, zincates, phosphates, tungstates, etc. ; il serait en effet moins avantageux de précipiter simplement par un alcali ou par un acide, suivant les cas, la partie insoluble du sel initial.

Ces procédés rationnels de charge sont, à notre connaissance, employés depuis une vingtaine d'années au moins ; nous en avons fait mention dans les deux éditions de notre ouvrage de teinture (1), ce qui ne les a pas empêchés de faire l'objet d'un brevet pris en Allemagne et en France en 1896. Il est vrai de dire que, bien que la question n'ait pas encore été tranchée définitivement en France, le *Patent-Amt* de Berlin a annulé depuis le brevet allemand qui sert de base au brevet français.

La teinture des matières d'origine animale emprunte beaucoup de procédés à la teinture de la laine et de la soie, comme nous l'avons vu en traitant de la *teinture des plumes*. Pour ne pas interrompre la présente étude, qui touche à sa fin, nous donnerons dans un travail séparé la *teinture des cuirs*. (*A suivre.*)

REVUE DES JOURNAUX

ACIDE LACTIQUE, LACTOLINE ET LIGNOROSINE, par MM. les Drs **A. KIELMAYER, C. DREHER** et **H. SEIDEL** (*Farber-Zeitung*, 1899, p. 17 et suiv.). — Il s'est engagé ces derniers temps dans la *Farber-Zeitung* une polémique assez vive sur la valeur technique des produits employés pour le mordançage de la laine au bichromate, polémique que nous nous contenterons de résumer brièvement sans vouloir prendre parti dans la question, ni conclure en faveur de l'un ou de l'autre.

M. Kielmayer rappelle d'abord les principales matières par lesquelles on a essayé de remplacer la crème de tartre pour fixer le chrome sur la laine. Tels sont : la flikoline (57 gr. acide pyroligneux; 60 gr. 12 acide oxalique; 0 gr. 8 alumine et un peu d'amidon et de sucre); le chromfixateur (5,9 °/₀ en vol. acide acétique libre; 10,73 °/₀ en vol. oxalate de potasse; 28,91 °/₀ amidon ou autres réducteurs de cette catégorie); la tartrafluvine (liquide contenant principalement du chlorate de sodium, sulfate de soude, acide oxalique, et sulfate de magnésie), les succédanés liquides du tartre (chlorate de potasse, acide oxalique sulfate de soude et chlorure de potassium); le chromréducteur (produit américain composé de sulfate de soude, bisulfate de soude, oxalate de potasse et traces de sulfate de magnésie, phosphate de chaux, etc.); l'égalisol ou borosulfate de soude; l'acide lactique, enfin, qui donne une précipitation presque complète du chrome sur la fibre. Puis, dans ces derniers temps, vint la lactoline, qui serait un bilactate de potasse, et son produit de contrefaçon, l'égaline, et, en dernier lieu, la lignorosine, produit tiré des lessives sulfitiques résiduelles de la fabrication de la cellulose.

D'après M. Kielmayer, la lactoline serait le composé qui donnerait les meilleurs résultats. L'acide lactique précipite presque quantitativement l'oxyde de chrome sur la laine en présence d'acide sulfurique, mais cette réaction est si rapide que le chrome se répartit inégalement sur la fibre : il faut par suite supprimer l'acide sulfurique pour ralentir la réduction et même neutraliser partiellement par un alcali l'acidité du bain. Ce résultat est obtenu avec la lactoline, dont la composition serait :

1 molécule lactate de potasse normal.
1 — acide lactique.

Ce serait donc un véritable bilactate de potasse' opinion que réfute M. Dreher, prétendant obtenir avec l'acide lactique les mêmes résultats qu'avec la lactoline en ajoutant du carbonate de potasse. Ce dernier avance également que l'on peut ralentir l'action de l'acide lactique en ajoutant au bain un sel ammoniacal, tel que sulfate ou acétate. Enfin, dit-il, l'unité réductrice est plus chère dans la lactoline que dans l'acide lactique.

Comparant ensuite la lactoline et la lignorosine, M. Kielmayer fait observer que cette dernière a l'inconvénient de ne pas pouvoir être un produit constant, les lignosulfates de chaux n'étant pas de com-

(1) Voy. O. Piequet, *La chimie des teinturiers*, 1re édit., p. 137; 2e édit., p. 151.

Digitized by Google

position bien connue, et les lessives sulfitiques de la fabrication de la cellulose étant constamment sujettes à variation, attendu la nature et l'âge des bois traités, etc. M. Seidel considère cette objection comme peu sérieuse, car, dit-il, nous connaissons encore bien moins la constitution des albumines, ce qui n'a jamais empêché leur emploi, et il y avait longtemps que la teinture en indigo se pratiquait universellement qu'on ne connaissait pas encore la formule exacte de ce colorant. D'ailleurs, fait-il observer, la lignorosine que l'on livre au commerce est un produit de composition constante et garanti tel par la fabrique. La lignorosine, d'après le Dr Kielmayer, aurait de plus le défaut, que n'ont pas la lactoline et l'acide lactique, de laisser à la laine mordancée au chrome une teinte brunâtre, ce qui en empêcherait l'emploi pour les teintes claires. La chaux contenue dans le lignosulfate nuirait à la vivacité de la laque formée à la teinture et les teintes obtenues manqueraient de solidité à la lumière; enfin, la lignorosine agit-elle comme réducteur sur le bichromate? — La teinte brune que possède la laine après mordançage à la lignorosine, répond M. Seidel, n'est pas une teinture et ne nuit pas aux nuances claires; d'ailleurs beaucoup d'acides lactiques du commerce sont également fortement colorés. La chaux du lignosulfate de chaux est trop intimement combinée pour pouvoir nuire dans la formation de la laque, car on ne peut l'éliminer par les moyens ordinaires. De plus, la lignorosine est un réducteur, puisqu'elle peut servir à monter des cuves d'indigo, indophénol, etc. Elle ne contient plus de SO^2; ce n'est donc pas ce dernier corps non plus qui peut avoir une influence réductrice : c'est la lignorosine elle-même. Enfin, la solidité des teintes obtenues sur mordant à la lignorosine ne le céderait en rien à celles obtenues sur tartre ou acide lactique; au contraire, la solidité au foulon serait supérieure.

SOIES TUSSAH (Dégommage, blanchiment et teinture des), par C. **HEINRICH** (*Farber-Zeitung*, 1899, p. 86). — Le meilleur procédé de dégommage des soies tussah consiste à les traiter à tiède par une solution de sel de soude à 1 %, puis par un bain bouillant contenant 10 à 12 % de savon gras du poids de la marchandise. On laisse 2 heures dans ce bain en manœuvrant de temps en temps, et il est même bon dans cet intervalle de sortir une ou deux fois la soie pour porter de nouveau le bain au bouillon. Après le traitement, la fibre a encore conservé une légère teinte fauve, mais si faible qu'elle ne gêne pas dans la plupart des cas. Toutefois, pour le blanc et les tons très clairs, il est indispensable de faire subir un blanchiment complet. Le soufrage ne saurait suffire dans ce cas. On a proposé des passages successifs en permanganate, sulfate de magnésie et acide sulfureux, mais le meilleur est un traitement prolongé au bioxyde de sodium et eau oxygénée concentrée rendue alcaline par le borax. On laisse séjourner 8 à 10 heures dans ce bain à 70° C. au plus en manœuvrant de temps en temps, puis on donne un savon bouillant à 5 % du poids de la soie, et, s'il y a lieu, bleute à tiède sur bain de savon avec violet méthyle et rhodamine.

La teinture se fait comme pour les autres soies sur bain de savon de grès coupé à une température que l'on amènera deux à trois fois jusqu'au bouillon. La soie tussah est très résistante et peut facilement supporter trois et quatre bouillons sans en souffrir aucunement.

Après teinture, on avive, généralement avec l'acide sulfurique, sauf quelques cas où l'acide acétique doit être seul employé, puis on lustre entre deux rouleaux dans une atmosphère de vapeur.

LA FIBRE D'ANANAS (*Journ. Soc. of Dyers et Colourists*, 1899, p. 50). — Il semble curieux que la fibre d'ananas, essayée il y a quelques années par les filateurs anglais, ait été condamnée par eux. La fibre d'ananas posséderait en effet les propriétés essentielles pour constituer un bon substitut du lin. Les fibres filées dépasseraient en résistance, finesse et lustre, celles du meilleur lin. Un autre avantage des fibres d'ananas serait l'imperméabilité et les cordes que l'on en ferait résisteraient à une immersion constante dans l'eau. Un simple procédé de blanchiment détruirait l'adhésion entre les faisceaux ou fibres. Les filaments isolés seraient très fins, de diamètre assez régulier, de dimensions variées; ils seraient très flexibles et se boucleraient avec facilité. On assure que la fibre peut s'employer comme substitut de la soie, en mélange à la laine et au coton et comme fil à coudre. R. L.

SUMAC (Sur le) et ses adultérations, par M. C. **LAMB** (*Journ. Soc. of Dyers et Colourists*, 1899, p. 60). — Le sumac (*Rhus coriaria*) est un arbuste très commun en Sicile, où les Arabes l'ont introduit. On en utilise les feuilles et les ramilles. On plante les jets au printemps, et ce n'est que la troisième année que la récolte commence réellement. Les branches sont séchées avec les feuilles et on sépare alors ces dernières par battage, On exporte quelquefois le sumac à l'état de feuilles ; mais généralement on les pile et les passe dans un moulin en pierres analogue à ceux que l'on emploie pour écraser les olives. Le sumac ainsi pulvérisé se vend sous le nom de « foglie » aux raffineurs et aux exportateurs, qui le repassent dans un moulin jusqu'à ce qu'il forme une poudre assez fine.

M. Andreasch relate que pour répondre aux bas prix, la coutume s'est répandue en Sicile de frelater le sumac, soit en le mélangeant avec un sumac de basse qualité (*feminella*), soit en ajoutant les tiges aux feuilles, ou bien en additionnant, au sumac gâté par la pluie pendant la récolte, d'autres matières tannantes ou encore des matières étrangères, comme un sable de couleur spéciale. Les marchands pratiqueraient surtout cette dernière adultération. Les substances communément employées sont : les feuilles de *Coriaria myrtifolia*, *Ailantus gladulosa*, *Pistacia lentiscus*, etc. La plante *Pistacia*, qui croit en Sicile, s'importe aussi d'Afrique en grandes quantités, en vue de l'adultération du sumac. Les bonnes qualités doivent contenir 22 à 24 % de matières tannantes. La présence d'une certaine quantité de tiges se décèle en ajoutant quelques gouttes d'ac. acétique à la solution de sumac qui prend une couleur rouge d'intensité proportionnelle à la quantité de tiges dans la poudre.

En collaboration avec M. W. H. Harrison, l'auteur a trouvé le moyen d'identifier le sumac et les adultérations, même avec les produits en poudre fine, en examinant au microscope les cuticules des diverses plantes. Pour préparer et monter les cuticules pour les observations, on les soumet à l'action de l'ac. nitrique bouillant plus ou moins dilué. Le sumac doit d'abord être soumis à l'action d'une lessive de soude à 10 % pour faciliter la séparation des cuti-

Digitized by Google

cules supérieure et inférieure. On peut avantageusement ajouter une couleur d'aniline à la préparation (safranine, vert acide, brun Bismarck, jaune naphtol).

Suit la description des divers épidermes : Sumac de Sicile (*Rhus coriaria*), *Rhus cotinus, Rhus glabra, Rhus metopium, Pistacia lentiscus, Tamarix africana de Brusca, Coriaria myrtifolia, Ailantus gladulosa, Vitis vinifera* (vigne ordinaire), etc. Une planche de 8 figures accompagne ces descriptions. R. L.

PAILLE (Sa teinture et celle des substances analogues), par M. **REGINALD B. BROWN** (*Journ. Soc. of Dyers et Colourists*, 1899, p. 65). — Après un historique sur l'emploi des pailles, l'auteur rappelle les propriétés chimiques et réactions des pailles sur lesquelles nous renvoyons le lecteur aux articles de MM. Cross et Bevan qui paraissent en ce moment dans la *Revue*.

Le *blanchiment* des nattes de paille et de copeaux (saule et peuplier) s'effectuait par le procédé de *Luton* consistant en : *a*) immersion dans l'eau froide; *b*) lavage à chaud avec savon et carbonate de soude; *c*) traitement par ac. oxalique, carbonate de potasse et ac. tartrique; *d*) soufrage; ce procédé est aujourd'hui remplacé par un traitement à l'eau oxygénée, en solution légèrement alcaline, obtenue en ajoutant du silicate de soude à l'eau oxygénée du commerce, ou l'on fait usage de peroxyde de sodium; par exemple, à une solution contenant 10 k. H^2SO^4, 1 k. ac. tartrique, 250 gr. phosphate de soude, dans 1200 l. d'eau, on ajoute lentement 9 k. 5 de Na^2O^2. On termine encore le blanchiment en exposant à SO^2.

Les couleurs demandées pour la teinture doivent être brillantes, pénétrer à l'intérieur des nattes et teindre uniformément; les fabricants de chapeaux de paille ne demandent pas la solidité à la lumière. Pour obtenir une bonne pénétration, il est nécessaire de teindre à l'ébullition (15' à 6 heures). Les couleurs basiques remplissent assez bien les desiderata précédents; la teinture s'effectue en 15'-30' pour les copeaux, et demande 3/4 à 2 heures pour les pailles. Donnent de bons résultats : fuchsine, rouge acridine, safranine, orangé d'acridine, phosphine, chrysoïdine, auramine, vert, bleu et violet méthylène, violet d'Hofmann; tandis que le bleu Victoria, le vert éthyl, le violet méthyl et le brun Bismarck ne s'adaptent pas à la teinture des pailles.

Dans la teinture avec les colorants acides, l'action destructive des acides minéraux sur le bois et la paille prévient leur emploi. L'on fait quelquefois usage d'ac. acétique, mais l'absorption des matières colorantes acides se fait généralement sans aucune addition. L'ac. organique formé par ébullition de la paille avec l'eau expliquerait peut-être cette teinture; il est aussi possible que la silice des pailles joue un certain rôle dans la fixation des couleurs.

Les colorants acides teignent plus lentement que les basiques et les bains ne sont pas épuisés; aussi faut-il 5 % de couleur pour avoir une nuance nourrie. Les colorants acides suivants conviennent à la teinture des pailles : écarlates azoïques, vert acide, bleu soluble, jaune indien, orangé II, violet formyl, etc.

Les matières colorantes directes pour coton teignent les copeaux et les pailles dans les mêmes conditions que la fibre végétale, mais comme elles ne donnent pas des nuances aussi brillantes que les précédentes, on ne les utilise guère que pour les gris et les noirs.

Les couleurs à mordants ne sont, pour ainsi dire, pas employées.

Le campêche est le colorant naturel le plus employé; il est d'un usage presque universel pour la teinture en noir : on maintient dans l'eau bouillante les nattes intercalées avec des débris de bois de campêche; après quelques heures, on retire les nattes, puis on les immerge 3 à 4 heures dans une solution froide de sulfate ferreux (5 % du poids des nattes); finalement, on rince et sèche. R. L.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — A. Minéraux.

Fabrication du bichromate de soude [*Wedeking et Cie*] (B. F. 283240, 26 nov. 98-1er mars 99).

Pour arriver à produire un sel exempt de SO^4H^2 et en même temps sec, les auteurs mettent à profit l'insolubilité du sulfate de soude dans les solutions de bichromate de soude de densité 1,795. On fait évaporer, sans addition d'acide, la solution obtenue par le lavage du fer chromé grillé. Quand le sel se sépare en partie à l'état pâteux, on ajoute la quantité voulue de SO^4H^2 à 60-66° B.; il se forme du bichromate à 1,795, et le sulfate formé est enlevé par filtration de la solution bouillante. Cette dernière est ensuite évaporée directement.

On peut appliquer ce procédé à l'épuration du bichromate du commerce, qui renferme toujours du sulfate de soude, parfois jusqu'à 12 %. Il suffit de faire une solution de densité 1,795 et de filtrer bouillant.

Perfectionnements apportés à la fabrication de la baryte [*Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas*] (B. F. 283349, 23 nov. 98-27 fév. 99).

Le carbonate de baryte en poudre fine est mélangé intimement avec 8 % de charbon en poudre; et le tout est calciné dans un grand creuset ayant à l'intérieur, appliquée à ses parois et au fond, une chemise en carton, papier ou autre fibre végétale. On recouvre avec une feuille de carton et lute le couvercle avec de la terre. On chauffe 10 h. à 1 100-1 200° C.; les gaz qui s'échappent du creuset empêchent ceux de l'extérieur d'y entrer, ce qui est un point important. Après refroidissement, on trouve un bloc de baryte entouré de sa chemise en carton calciné, qui a préservé le creuset de toute attaque et permis de transformer 99 % du carbonate en baryte. L'emploi de cette chemise intérieure constituerait la nouveauté du procédé.

Fabrication du chlorate et de l'hypochlorite de potasse et de soude par l'électrolyse [*H. Landolt*] (B. F. 283737, 6 déc. 98-10 mars 99).

Revendications. — Procédé de fabrication du chlo-

Digitized by Google

rate de potasse et de soude, ainsi que de l'hypochlorite de potasse et de soude, consistant à ajouter aux chlorures soumis à l'électrolyse une petite quantité de chlorure de calcium qui, pendant l'électrolyse, forme, par décomposition sur la cathode, un précipité mettant à l'abri de la décomposition par réduction le chlorate qui se trouve en solution, la faible alcalinité nécessaire au procédé étant de préférence obtenue par l'adjonction d'une petite quantité de chaux caustique.

B. — Produits organiques.

Nouveau produit dénommé lactoforme et son procédé de fabrication [*Krische et Spitteler*] (B. F. 272604, addition du 1er déc. 98-8 mars 99).

On gonfle la caséine dans l'eau chaude et on la comprime, en ayant soin de la traiter par l'aldéhyde formique qui la durcit encore et la rend imputrescible. La masse durcie se travaille comme la corne; on la colore en employant, pour son gonflement, des solutions colorées.

Production de l'éther méthylique de l'ac. anthranilique [*Act. Gesell.*] (B. F. 280142, addition du 19 nov. 98-27 fév. 99).

On réduit par des agents convenables l'éther méthylique de l'ac. *o.*-nitrobenzoïque.

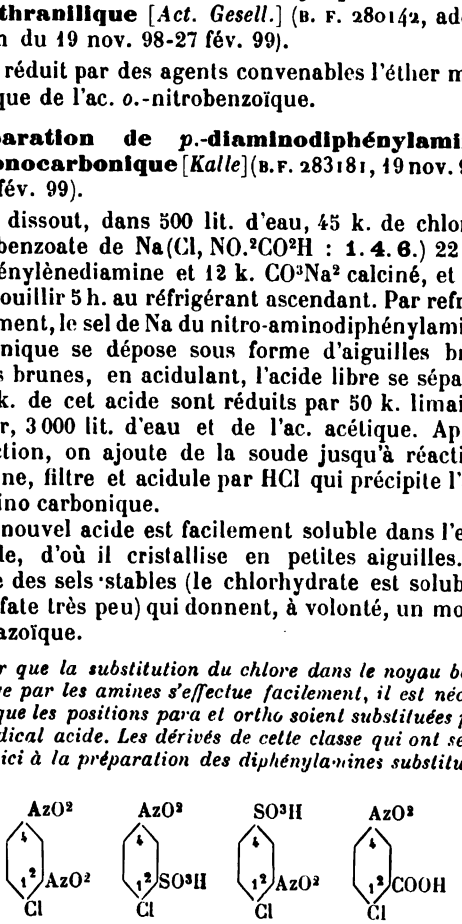
Préparation de *p.*-diaminodiphénylamine monocarbonique [*Kalle*] (B.F. 283181, 19 nov. 98-20 fév. 99).

On dissout, dans 500 lit. d'eau, 45 k. de chloronitrobenzoate de Na(Cl, NO.^{2}CO^{2}H : **1. 4. 6.**) 22 k. *p.*-phénylènediamine et 12 k. CO^{3}Na^2 calciné, et on fait bouillir 5 h. au réfrigérant ascendant. Par refroidissement, le sel de Na du nitro-aminodiphénylamine carbonique se dépose sous forme d'aiguilles brillantes brunes, en acidulant, l'acide libre se sépare.

50 k. de cet acide sont réduits par 50 k. limaille de fer, 3 000 lit. d'eau et de l'ac. acétique. Après réduction, on ajoute de la soude jusqu'à réaction alcaline, filtre et acidule par HCl qui précipite l'ac. diamino carbonique.

Ce nouvel acide est facilement soluble dans l'eau chaude, d'où il cristallise en petites aiguilles. Il forme des sels stables (le chlorhydrate est soluble, le sulfate très peu) qui donnent, à volonté, un mono ou diazoïque.

Pour que la substitution du chlore dans le noyau benzénique par les amines s'effectue facilement, il est nécessaire que les positions para et ortho soient substituées par un radical acide. Les dérivés de cette classe qui ont servi jusqu'ici à la préparation des diphénylamines substituées sont :



qui ont été condensés avec la paraphénylènediamine, la benzidine, etc., et les produits résultant servent à la préparation soit de colorants azoïques directs, soit de colorants pour laine, soit enfin pour les colorants genre Vidal. La diphénylamine substituée ci dessus est à peu près la moins accessible de toutes.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOIQUES. — **Colorants diazoïques en partant des aminophénols halogènes et de leurs ac. sulfoniques** [*Badische*] (B. F. 283400, 25 nov. 98-1er mars 99).

Emploi des aminophénols renfermant un groupe chloro au lieu d'un groupe nitro. Seuls les dérivés chlorés de l'*o.*-aminophénol donnent de bons résultats, par copulation avec l'α-naphtylamine ou acide sulfoniques, et rediazotation et combinaison avec un naphtol. Le dérivé sulfonique : $HO^3S\langle^{Cl}_{NH^2}\rangle OH$ (réduction du dérivé nitro chloré obtenu par l'action du cuivre sur le diazo de l'*o.*-nitrophénol), donne aussi naissance à des azoïques intéressants.

Ex. I : *P.-chlor-o.-aminophénol + α-naphtylamine, β_3-β_1 disulfo + α-naphtylamine.* — On prend 7 k. de nitrite, 18 k. HCl *p.*-chlor-*o.*-aminophénol, et la quantité suffisante de HCl. Le diazo peu soluble se sépare en partie; on le verse dans une solution aqueuse de 24 k. 5 d'α-naphtylamine β_3 et β_1-sulfonate de Na mélangés. On chauffe à 45-55° C., et agite 12 h. Après refroidissement, on filtre le colorant séparé, et on le rediazote en le dissolvant dans la soude étendue, ajoutant le nitrate et versant dans HCl étendu. Le disazoïque se sépare en grande partie; quand l'ac. nitreux a disparu, on verse dans la liqueur 18 k. α-naphtylamine, alcalinise la liqueur avec CO^{3}Na^2 et précipite le colorant au bouillon par le sel.

Ex. II : Prépar. de l'*o.*-aminophénol *p.*-sulfo chloré.

Ex. III : *O.-aminophénol p.-sulfochlore + α-naphtylamine.* — On dissout 142 k. du phénol chloré dans 500 lit. d'eau, ajoute 60 k. soude à 40° B., refroidit avec 500 k. glace, verse 155 k. HCl et diazote avec 35 k. nitrite en solution concentrée. Le diazo est réuni à une solution de 80 k. α-naphtylamine dans 95 k. HCl à 19° B. et 2500 lit. d'eau. On chauffe 36 h., à 60-70° C., laisse refroidir et passe au filtre-presse. Le tourteau humide est combiné avec un naphtol.

Ex. IV : On diazote la couleur intermédiaire comme dans l'ex. I et combine au sel R.

Les colorants ainsi obtenus sont d'un noir-violet, bleu ou foncé; ils ont une grande intensité et couvrent beaucoup. Après chromatage, les nuances tirent davantage sur le bleu ou le vert et la résistance au foulon et au lavage serait bonne.

Les colorants disazoïques secondaires dérivant des nitro- ou chloraminophénols ou de leurs sulfoconjugués sont du type « noir diamant », qui renferme l'acide aminosalicylique en premier terme; pour faciliter la copulation avec le moyen terme, il faut que les aminophénols contiennent un groupe à caractère acide comme AzO^2, SO^{3}H, Cl, COOH, et la solidité à la lumière ne paraît pas être affectée par l'absence de carboxyle en position ortho par rapport à l'hydroxyle, bien que ce groupement se prêtât particulièrement à la formation des laques sur la fibre.

Fabrication de diaminodiphénylamine sulfo et colorants azoïques dérivés [*Cie Par.*] (B. F. 283216, 21 nov. 98-20 févr. 99).

Le nitro-chlorobenzène sulfo : $O^2N\langle^{Cl}_{HO^3S}\rangle$, réagit, avec élimination de HCl, avec des diamines sulfo en formant des dérivés dinitrés de la diphénylamine, qu'il suffit de réduire pour avoir des diamines ayant un intérêt technique.

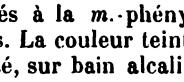
Ex. I : 150 k. *p.*-phénylènediamine disulfo, 200 k. *p.*-nitrochlorobenzène sulfo, 100 k. CO^{3}Na^2 et 1 000 k. d'eau, sont chauffés, 6 h., au réfrigérant as-

Digitized by Google

cendant. En acidulant la solution jaune, la nitro-amino-disulfodiphénylamine se sépare sous forme d'un précipité, que l'on réduit ensuite par le fer et l'ac. acétique.

Le produit final se laisse tétrazoter, et donne, avec les aminonaphtolsulfo des colorants qui, diazotés à nouveau et combinés à la *m.*-phénylènediamine, engendrent des noirs. La couleur teint directement le coton en noir foncé, sur bain alcalin.

Préparation de nouvelles matières azoïques [*Kalle*] (B. F. 283180, 19 nov. 98-20 fév. 99).

La diamine : H^2N  NH^2, se laisse diazoter ou tétrazoter, et engendre des colorants asymétriques ou symétriques teignant directement le coton.

Ex. : Diaminodiphényl *o.*-carbonique.
+ α-naphtol **4** sulfo, teint en bleu le coton.
+ ac. naphtionique, — rouge —
+ *m.*-naphtylènediamine sulfo, teint en rouge violet le coton.
+ aminonaphtol disulfo K, teint en bleu pur le coton.
+ — — H, — bleu verdâtre —
+ — — S, — — —
+ — monosulfo S, — — —
+ — — G, — bleu noirâtre —
+ — — R, — — —
+ < α-naphtol **4** sulfo. aminonaphtol sulfo H, — bleu —
+ < aminonaphtol sulfo G, — noir bleuâtre —
— disulfo K,
— — H, — — —
— — R, — — —
— monosulfo S, — bleu —
α-naphtylamine β-sulfo, — violet —
α-naphtylène diamine, — noir gris —
phénylène diamine, — bleu gris —
etc., etc.

La présence d'un groupe carboxylique dans la molécule tétrazotée présente certains avantages dans la préparation des colorants azoïques un peu compliqués.

NAPHTAZARINE. — **Nouveaux colorants bleus, verts et noirs, de la série naphtalénique** [*Badische*] (B. F. 283476, 28 nov. 98-2 mars 99).

Ex. I : *Préparation d'un colorant bleu soluble.* — On introduit 10 k. du leucodérivé du B. F. 279782 (action de SO^4H^2 concentré sur l'α_1-α_3 dinitronaphtalène) dans 100 k. SO^4H^2 à 23 % SO^3, et chauffe 2 h. à 100° C. On verse sur 200 k. glace et précipite par le sel.

Le colorant est en aiguilles bleu-indigo solubles dans l'eau en bleu, en jaune dans SO^4H^2, en bleu dans NaOH et en rouge-fuchsine dans les acides dilués.

Par le sel d'étain et HCl, il se forme un leucodérivé qui teint comme la couleur elle-même, la laine en bleu pur.

Ex. II : *Prépar. d'un ac. sulfo de la naphtazine.* — On fait bouillir 1/2 h. 10 k. du colorant ci-dessus, avec 500 lit. d'eau et 10 k. HCl à 20° B. La couleur passe au rouge fuchsine ; on l'additionne de KCl ; l'ac. sulfonique se précipite en petites aiguilles.

Le colorant est une poudre rouge brun soluble dans l'eau en rouge-fuchsine, en bleu dans la soude, et en rouge violet dans SO^4H^2. Il teint la laine en rouge brun passant au noir foncé par un traitement au bicarbonate.

Ex. III : *Préparation d'un colorant vert insoluble.* — On fait bouillir 1 h., 10 k. du colorant de l'ex. I avec 100 k. d'aniline et 40 k. chlorhydrate d'aniline ; la couleur passe au vert. On verse dans 2000 k. d'eau, ajoute 500 k. HCl et filtre.

La couleur cristallise dans l'ac. acétique glacial en aiguilles longues d'un éclat métallique. Elle est insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans le benzène en vert d'herbe, en vert bleu dans l'alcool, en olive puis en rouge brun dans SO^4H^2.

Ex. IV : *Préparation d'un colorant vert soluble.* — 10 k. du colorant ci-dessus, 200 k. SO^4H^2 à 66° B. sont agités 24 h., à 30-40° C. On verse dans 1000 lit. d'eau et sale.

La couleur est une poudre noire, soluble dans l'eau en vert, en vert bleu dans l'ac. acétique glacial, en vert dans NaOH, en rouge brun dans SO^4H^2. Elle est insoluble dans le benzène et l'alcool. Elle teint la laine en vert.

Ex. V : *Préparation d'un colorant bleu soluble.* — 10 k. d'un colorant de l'ex. I sont dissous dans 500 k. d'eau bouillante ; on ajoute 20 k. HCl d'aniline. Après 2 h. d'ébullition, la solution, d'abord bleue, passe au rouge violet. Par refroidissement, le colorant cristallise en petites aiguilles à éclat métallique. Elles se dissolvent à chaud dans l'eau en bleu violet, dans SO^4H^2 en violet, dans NaOH en bleu, dans l'alcool en violet, dans l'aniline en bleu. Sur bain acide, le colorant teint la laine en bleu.

Il est très intéressant de voir que les dérivés de la naphtazarine, soumis aux mêmes traitements que les dérivés hydroxylés à base d'anthracène, comme par exemple l'anthrarufine, donnent des colorants analogues. Les propriétés remarquables qui découlent des positions péri 1.8 et intrapéri 1.5 du naphtalène nous montrent qu'il faudra modifier profondément notre manière d'envisager le noyau naphtalénique.

INDIGO. — **Production d'isatine, de sels d'acides isatiniques, de leurs homologues et de colorants rouges indigotiques** [*Badische*] (B. F. 283100, 16 nov. 98-16 fév. 99).

En chauffant les glycines aromatiques avec des alcalis caustiques en présence d'une quantité d'air restreinte, il se forme de l'isatine. On l'isole en séparant l'indigo par un des procédés décrits dans les B. F. 206567 et 206982, et l'on concentre les eaux mères par évaporation. Les sels alcalins des ac. isatiniques se séparent ; pour éviter toute décomposition, on opère dans le vide. Les sels ainsi obtenus peuvent être employés tels quels, ou on isole l'isatine.

Ex. II : *Oxydation de l'ac. indoxylique au moyen de permanganate de potasse et de soude caustique.* — On porte à 80° C., 6 k. permanganate de K, 10 k. NaOH dans 50 lit. d'eau, et on y introduit 7 k. ac. indoxylique. On filtre l'oxyde de manganèse, et, pour isoler l'isatine, neutralise exactement la solution filtrée, et la réduit par évaporation, ajoute un excès de HCl et laisse cristalliser.

Ex. III : *Oxydation de l'éther éthylique de l'ac. β-naphtindoxylique au moyen de ferricyanure de K et de soude caustique.*

Ex. IV : *Oxydation de l'indoxyle au moyen de peroxyde de manganèse et de soude caustique.*

Ex. V : *Oxydation de l'ac. indoxylique au moyen de sulfate de cuivre et de soude caustique.*

Digitized by Google

Ex. VI : *Oxydation de l'ac. indoxylique au moyen de ferricyanure de K et transformation directe de l'isatine en rouge d'indigo.* — On dissout 7 k. de ferricyanure de K dans 200 lit. d'eau bouillante additionnée de 10 k. de soude à 40° B. et on introduit, petit à petit, 9 k. d'ac. indoxylique. Cette solution contenant l'isatine est acidulée par addition de 50 k. ac. acétique à 30 °/₀ ; on ajoute de nouveau 9 k. ac. indoxylique, filtre chaud, laisse refroidir à 30-40° C. et verse HCl en excès ; le rouge d'indigo se dépose.

Ex. VII : *Oxydation de l'ac. indoxylique au moyen d'ac. azotique.* — On introduit 35 k. d'ac. indoxylique dans un mélange de 3 k. NO^3H (D = 1,38) et de 100 lit. d'eau chauffée à 40° C. Après oxydation, on dissout dans l'eau, neutralise, filtre, évapore et sépare l'isatine par SO^4H^2.

Ex. VIII : *Préparation de rouge d'indigo en solution alcaline.* — On part d'une fonte de 700 k. préparée d'après le B. F. 206982, add. du 21 mai 1894, avec la modification de l'ex. I du présent brevet. Après avoir séparé l'indigo de la solution, on ajoute 20 k. d'une fonte indigotique fraîche. On neutralise et rend alcalin par CO^3Na^2 ; il ne reste plus qu'à faire bouillir jusqu'à ce que tout le rouge d'indigo se soit précipité.

Ex. IX : *Préparation du rouge d'indigo en solution acide.* — On opère comme ci-dessus, mais en neutralisant avec SO^4H^2, puis ajoutant 45 k. SO^4H^2 à 50° B. et faisant bouillir 1 h. Le rouge est recueilli par filtration.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Prépar. de colorants tirant sur le coton** [*Bayer*] (B. F. 283188, 19 nov. 98-20 fév. 99).

Dans l'action du soufre et des sulfures alcalins sur l'$\alpha_1\alpha_3$-amino-naphtol ou dioxynaphtalène, il se forme des colorants bleus et des bruns. En opérant en présence de chlorure de zinc, on a uniquement des colorants bleu pur. On chauffe à 200° C., 20 k. $ZnCl^2$ sec, 132 k. d'une pâte α_1-α_3 amino-naphtol α_3-β_1 disulfo à 38 °/₀ et de 60 k. NaOH (D = 1,3), 87 k. Na^2S et 82 k. S. Quand la fonte est solide, on ferme la marmite et chauffe 4 h. à 240° C. La masse noire pulvérulente teint directement le coton sur bain de sel, en bleu indigo.

On peut remplacer $ZnCl^2$ par le sulfate, le carbonate, l'oxyde ou même la poudre de Zn et l'amino-naphtol par d'autres phénols ou des azoïques.

Fabrication de matières colorantes bleu à noir, contenant du soufre [*Cie Par.*] (B. F. 283414, 25 nov. 98-1er mars 99).

On chauffe des diphénylamines mono ou disulfoniques *p.*-substituées avec NS et Na^2S. Outre la phénylamine diamino-sulfo de la D. P. 86250, le brevet revendique l'oxyaminodiphénylamine sulfo obtenue en chauffant 6-8 h., au b.-m., 260 p. *p.*-aminonitrochlorobenzène sulfo, 410 p. *p.*-aminophénol et 136 p. acétate de soude. Le produit formé, isolé ou non, est réduit par le fer; on précipite par CO^3Na^2, filtre et acidule.

En employant 50 p. *p.*-phénylènediamine, 200 p. *p.*-nitrochlorobenzène sulfo, 100 p. CO^3Na^2 et 100 p. d'eau, et faisant bouillir 6 h. au réfrigérant, on a une aminonitrodiphénylamine sulfo que l'on réduit.

La couleur s'obtient en fondant, à 180-200° C., 1 p. oxyaminodiphénylamine sulfo avec 1 p. S et 5 p. Na^2S. Le produit brut peut servir directement à la teinture ; on en isole la couleur, en acidulant, filtrant, dissolvant dans CO^3Na^2 et précipitant par le sel. La couleur est une poudre bleu foncé à éclat métallique soluble dans l'eau en bleu et teignant directement le coton.

Même remarque que pour le brevet 283 559 ; il est évident qu'il est plus économique de laisser au sulfure alcalin le soin de réduire les groupes nitro que de réduire séparément le produit intermédiaire.

Production d'un colorant noir direct pour coton [*Act. Gesell.*] (B. F. 283559, 30 nov. 98-3 mars 99).

On chauffe, à 130-140° C., 30 k. oxydinitrodiphénylamine sulfo (action du **1-3**-dinitro-**4**-chlorbenzène, sur le *p.*-aminophénol-**2**-sulfo), 150 k. Na^2S et 60 k. S. Le colorant formé teint le coton en noir foncé.

L'oxydinitrodiphénylamine étant la base du noir immédiat, il était à supposer que le sulfoconjugué donnerait un colorant semblable.

Production d'un thio dérivé du toluène teignant directement le coton [*Vidal*] (B. F. 283570, 30 nov. 98-6 mars 99).

On chauffe au bain d'huile, à 180-190° C., 40 k. NaOH, 8 k. S, 30 k. benzèneazo *p.*-crésol. On monte progressivement à 240° C., où l'on reste 6-8 h. La masse noire se dissout dans l'eau en violet et teint le coton en brun foncé.

Une condition indispensable pour arriver à des colorants soufrés de cette classe, dont le caractère chromogène soit très prononcé, c'est que la matière première puisse donner par fusion alcaline OH et NH en position para; on y arrive en partant des phénols para nitrés ou des amines para sulfonées tout aussi bien qu'en engendrant, comme dans l'exemple ci-dessus, le groupe NH^2 par fusion alcaline d'un azoïque hydroxylé.

BLANCHIMENT, TEINTURE ET APPRÊTS PROCÉDÉS

MORDANÇAGE. — **Mordançage du coton et d'autres fibres végétales au moyen du bisulfite de chrome** [*Badische*] (B. F. du 28 nov. 98-2 mars 99).

Le bisulfite de chrome a déjà été recommandé pour le mordançage du coton par séchage, vaporisage et fixation définitive par savonnage, ou passage en carbonate de soude. Or on fixe bien l'oxyde de chrome en laissant le coton quelques heures (la nuit p. ex.) dans du bisulfite de chrome à 10° B. (dissolution d'oxyde frais dans une solution aqueuse d'ac. sulfureux légèrement sulfurique), essorant l'excès de bisulfite et passant, *sans séchage*, pendant 10-15 minutes, à 60° C., en carbonate de soude à 3 gr. par litre. On rince encore et passe en huile pour rouge, à 100 gr. par litre.

Le bisulfite peut resservir en le nourrissant. Pour les nuances moyennes, on l'amène à 5° B., et pour les claires à 3° B.

Théoriquement, il n'y a pas de raison pour que l'oxyde de chrome précipité sur la fibre par l'intermédiaire du bisulfite de chrome se fixât mieux que l'oxyde séparé de l'alun de chrome; il faudrait vérifier ce fait par des essais sur une grande échelle; en tout cas, le procédé présente des avantages par rapport à l'ancien procédé au bisulfite, qui consistait à décomposer ce sel sur la fibre par un vaporisage.

TEINTURE. — **Procédé de teinture et de blanchiment du rotin** [*Meyer*] (B. F. 283098, 16 nov. 98-16 fév. 99).

Pour faciliter la pénétration des couleurs, on traite le rotin avant ou après la teinture par des ac. organiques (ac. acétique) ou des alcools (méthylique ou

Digitized by Google

éthylique). On peut joindre ces substances au bain de teinture. Le procédé revient en somme à teindre avec des solutions acétiques ou alcooliques de colorant. Pas besoin n'était d'un brevet pour cela.

Procédé de teinture des cheveux ou poils [*Act. Gesell.*] (B. F. 283406, 25 nov. 98-1er mars 99).

Au lieu des corps para-substitués (*p.*-phénylènediamine, *p.*-aminophénol) employés généralement, on emploie l'*o.*-aminophénol ou ses dérivés **4** chloré, **3. 4** dichloré, **4** nitré, **4. 6** dinitré, **4** chloré, **6** nitré.

Perfectionnements apportés aux méthodes de teinture et de rétrécissements électriques et aux appareils destinés à la mise en pratique de ces méthodes [*Burton*] (B. F. 283499, 29 oct. 98-3 mars 99).

L'auteur fait passer un courant électrique dans un bain de teinture ordinaire et il découvre que le passage du courant produit de nombreux et excellents effets !!

On admettait, jusqu'aujourd'hui, que le procédé de teinture dépendait quelque peu de la nature du colorant et des mordants employés; il n'en est rien d'après M. Burton : il suffit d'avoir une cuve en grès garnie de porcelaine, d'y dissoudre une matière colorante quelconque et, après y avoir placé la matière à teindre, d'y faire passer un courant électrique « qui force les fibres de se séparer et produit une chaleur excellente ». Le procédé est applicable aux boutons d'ivoire et « autres substances poreuses ». C'est ce que l'inventeur appelle la teinture électrique!

IMPRESSION. — **Nouveau procédé d'impression** [*Giesler*] (B. F. 283588, 1er déc. 98-6 mars 99).

L'auteur propose d'employer séparément le mordant et la couleur dans l'impression de la laine. Il mordance celle-ci en bain plein au bouillon comme pour la teinture, puis il imprime les couleurs sans aucun mordant et vaporise.

Ce procédé ne nous apprend rien de nouveau; il est fort douteux, de nos jours, qu'une augmentation insignifiante de la solidité puisse compenser une opération de plus : le mordançage de la pièce entière; du reste, en admettant, par exemple, un mordançage préalable au chrome, les blancs ne doivent pas être bien purs.

MERCERISAGE. — **Nouveau mode de traitement du coton pour lui donner le brillant de la soie** [*Gros et Boucart*] (B. F. 283587, 1er déc. 98-6 mars 99).

Le coton en cours de filature en mèche ou en ruban est tordu de façon à constituer un cordon suffisamment résistant pour supporter la tension nécessaire à l'obtention du mercerisage. Le cordon ainsi obtenu est mercerisé par les procédés ordinaires, puis il est lavé, acidulé et rincé.

Après séchage, on détord, pour ramener le coton dans un état convenable à son étirage.

La condition sine qua non *pour l'obtention d'un brillant soyeux est que la fibre soit empêchée de se rétrécir durant le mercerisage, ou qu'elle soit ramenée à sa longueur primitive avant d'être séchée; or, en mercerisant des préparations de filatures tordues en cordon, il est évident que les fibres juxtaposées d'une façon plus ou moins irrégulière ne rempliront pas toutes cette condition nécessaire et que le résultat sera toujours moins favorable que pour les fils, retors ou non, après filature. Du reste, ces cordons sont imprégnés difficilement par l'alcali, même en se servant du tour de main habituel, addition d'alcool, etc.*

MACHINES.

Machines à sécher, secouer, brillanter et étirer les matières filamenteuses mises en écheveaux [*Corron*] (B. F. 276922, add. du 28 oct. 98-27 fév. 99) (fig. 87 et 88).

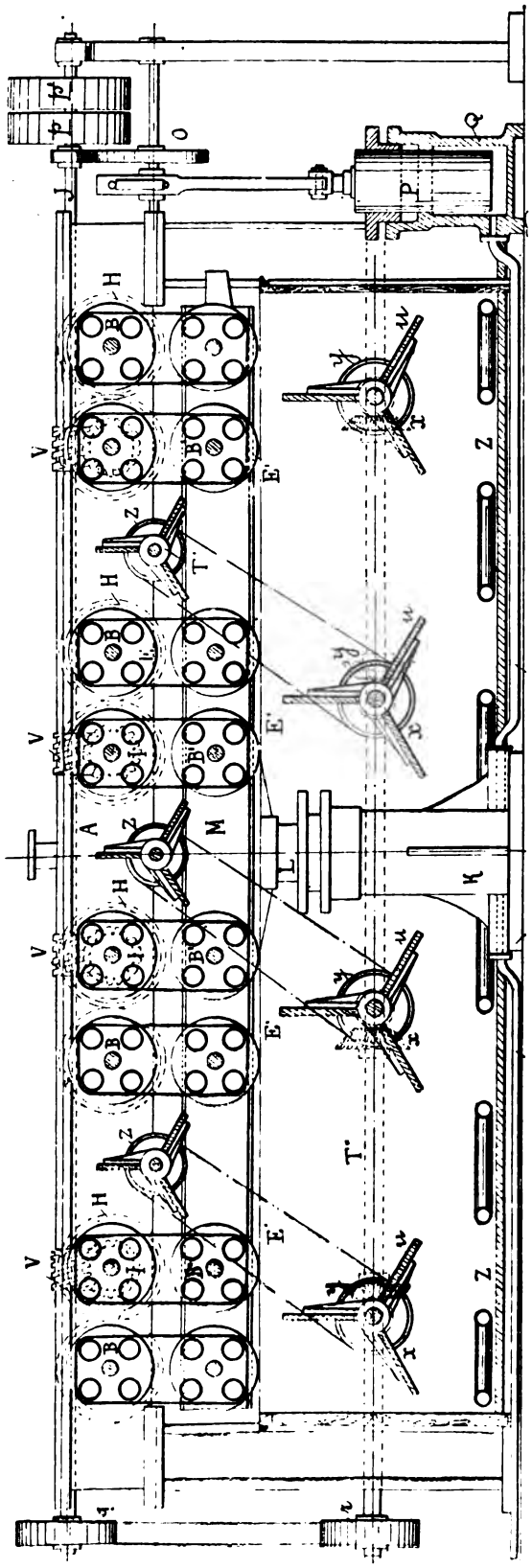


Fig. 87.

Un réservoir de vapeur A communique avec une série de tubes B percés d'ouvertures *i*, et passant

Digitized by Google

dans des presse-étoupe P. Les tubes B portent des porte-mateaux à cage E chauffés à la vapeur à l'aide d'ouvertures *ff'* faisant communiquer les tubes E avec A. Les tubes B reçoivent des engrenages *h* qui les relient par groupes de deux. Dans chaque groupe un tube B porte, calée sur lui, une roue à vis sans fin I. Ces roues I sont commandées par des vis V montées sur l'arbre J. Au centre de la machine, un piston hydraulique L supporte les longerons M sur lesquels sont disposés, en face de B, des arbres

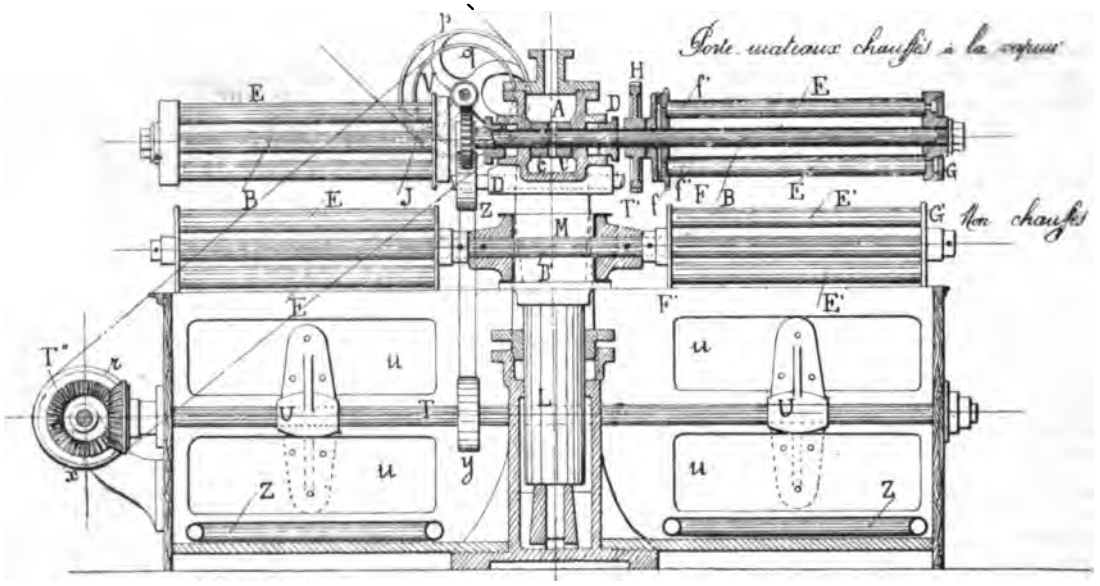


Fig. 88.

pleins B' ne tournant pas. Ces arbres B' servent de support aux porte-mateaux inférieurs qui ne sont pas chauffés, les quatre tubes E' sont entraînés par les flottes. Tout l'appareil à sa partie inférieure est renfermé dans une caisse en bois ouverte latéralement pour le passage de l'air. Des ventilateurs à palette V, parallèles aux porte-mateaux et placés en dessous projettent sur les flottes, l'air qui sort échauffé sur les serpentins à vapeur Z.

Entre chaque groupe de porte-mateaux se trouvent des ventilateurs intermédiaires T'. Le secouage se fait à l'aide d'une pompe P Q sans clapet commandée par excentrique et qui communique son mouvement au piston L. Une pompe spéciale à bras envoie de l'eau dans le cylindre K pour soulever tous les porte-mateaux inférieurs et les rapprocher des supérieurs.

BIBLIOGRAPHIE

Les progrès récents dans la teinture et l'impression des tissus

Par ANTONIO SANSONE,

Chez Carré et Naud, à Paris.

Cet ouvrage, paru d'abord en anglais, a déjà été signalé dans la *Revue Générale des matières colorantes* (t. I, p. 283). C'est la traduction française que nous présentons aujourd'ui aux lecteurs de la *Revue*. Comme le dit l'auteur, dans sa Préface, le but de son livre est de « donner un aperçu aussi complet que possible des principales découvertes et inventions faites dans ces dernières années, et introduites dans les industries de la teinture, de l'impression et du blanchiment ».

L'ouvrage entier comprendra quatre ou cinq fascicules : le premier seul a paru. Divisé en trois chapitres, il passe rapidement en revue, dans le premier, les machines, découvertes et innovations dans les procédés de teinture et d'impression. L'auteur promet de revenir sur chacune d'elles et de les décrire plus longuement : ce en quoi il a parfaitement raison, car on ne saurait se contenter de cette simple énumération.

Le chapitre II traite de la résistance des couleurs à l'action de la lumière, du savon, des alcalis et des acides. Nous signalerons, comme faits intéressants, que les couleurs sur mordants les plus solides à la lumière et aux solutions chaudes de soude sont le noir d'alizarine et le noir cyanine, surtout quand ils sont teints sur mordant double de tanin et de chrome, d'après un procédé de l'auteur. Le bleu indoïne, peu solide comme colorant direct, tient aussi remarquablement à la lumière, quand on l'applique sur mordant de tanin et d'antimoine. M. A. Sansone propose d'utiliser cette propriété du tanin pour rendre les couleurs sur coton plus résistantes à la lumière, en faisant suivre la teinture d'une application d'un tannate métallique, et spécialement de tannate de cuivre.

Le chapitre III a pour objet l'étude des *couleurs directes* et donne des détails circonstanciés sur leurs modes d'emploi.

Nous noterons en particulier les bleus Madras, le rouge Saint-Denis, la thiocatéchine et le noir Vidal de la *Société anonyme de mat. col. et prod. chim. de Saint-Denis*, la série des couleurs Titan de *MM. Read Holliday and Sons*, et enfin les couleurs diamines de la *Manufacture lyonnaise de mat. col.* (L. Cassella et Cie).

L'auteur expose d'une manière très complète le procédé de diazotation sur la fibre de ces couleurs, pour la production des couleurs bleues, noires et rouges.

Le fascicule se termine par une série de vingt planches de machines relatives u blanchiment, à la

Digitized by Google

teinture et à l'impression, et de quatre-vingts échantillons teints ou imprimés.

Nous reviendrons sur cet intéressant ouvrage, soit au cours, soit au terme de sa publication.

M. Prud'homme.

JURISPRUDENCE

MUSC ARTIFICIEL — Nouveau procès (*Reports of Patents*, etc. cases; 22 fév. 99; t. XVI, 4, p. 61). — Comme dans un procès précédent (*R. G. M. C.*, **2**, 208), les Fabriques de produits chimiques de Thann poursuivent MM. Laffitte et C°, qui vendent en Angleterre du musc artificiel. Ce dernier produit est constitué par le dérivé du butylxylène et fond à 111°, tandis que le musc fabriqué d'après le brevet de Bauer (E. P. 4963^{89}) est formé presque totalement par le dérivé du butyltoluène et fond à 95°. Comme la validité du brevet Bauer avait été reconnue dans le procès précédent, il ne s'agissait que de savoir s'il comprenait le musc du butylxylène. Peut-être parce qu'il se forme un peu de ce dernier dans l'action du chlorure de butyle sur le toluène en présence de $AlCl^3$, ou grâce à un heureux choix des termes du brevet, M. Justice Byrne a jugé que le brevet en question couvrait le dérivé du butylxylène et a donné gain de cause aux Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse. R. L.

MERCERISAGE (*Reports of Patents*, etc., cases, t. XVI). — La décision de l'examinateur principal (*Chief Examiner*) des brevets, qui avait refusé à MM. R. Thomas et E. Prévost de leur accorder la E. P. 9517^{97} (*R. G. M. C.*, **2**, 328), vient d'être confirmée par le *General Solicitor*.

M. J. Schneider s'était opposé à ce que ce brevet soit accordé, l'invention ayant déjà été brevetée dans les E. P. suivantes : 19428^{96} de J. Schneider (*R. G. M. C.*, **1**, 291); 13296 (1850) de J. Mercer; 5713^{81} (*R. G. M. C.*, **1**, 228); 3640^{85}, de Hartley; 20314^{89} et 4452^{90}, de Lowe (*R. G. M. C.*, **1**, 228); 16840^{96} (*R. G., M. C.* **1**, 291); 19633^{96} (*R. G. M. C.*, **1**, 291); 3218^{97}, de Bonbon; 9056^{97}, de Crépy (*R. G. M. C.*, **2**, 328).

MM. Thomas et Prévost avaient essayé d'amender ce brevet, mais les amendements leur ont été refusés.

Reste maintenant l'action judiciaire, car il peut en être appelé des décisions de l'Office des brevets devant les tribunaux. R. L.

CORRESPONDANCE

Noirs et verts au chrome (Kalle).

Monsieur le Directeur,

Nous vous prions de bien vouloir insérer la note suivante dans votre estimé journal :

Dans le numéro du mois de mars de ce journal, M. Buntrock soumet nos colorants pour laine tirant sur mordants à une critique; mais le rapport qu'il fait sur les qualités et la composition de nos colorants ne correspond nullement à la réalité. M. Buntrock dit par ex. que notre *vert au chrome A* est un mélange de vert, bleu et jaune. Ceci est inexact, vu que le colorant en question est un produit absolument homogène, fabriqué d'après le brevet français n° 282619.

Il en est de même avec sa critique sur le *noir patenté M extra* (comme M. Buntrock traduit le nom de ce produit qui n'est pas encore vendu en France), qu'il dit être un mélange de noir, bleu et jaune. Il s'agit au contraire d'un colorant noir bien caractérisé qui est nuancé avec des quantités très minimes d'autres colorants, comme par ex. de *jaune salicine*, pour certaines applications où les clients demandent des teintes verdâtres. De tels *colorants légèrement nuancés* ne sont jamais désignés comme des *mélanges*.

Kalle et C°.

Biebrich-sur-Rhin, mars 1899.

Réponse de M. Buntrock.

Monsieur le Directeur,

En réponse aux objections de MM. Kalle et Cie, concernant ma critique de leurs *noirs patentés au chrome T, TG, TB, TS, noir patenté M extra, vert au chrome patenté A*, je dois dire que ces colorants ne sont pas homogènes quant à la nature des colorants qui y entrent; il y en a surtout trois dans lesquels la quantité des produits-mélange est très supérieure à celle que l'on admet ordinairement comme rentrant dans le nuançage, souvent inévitable.

Dans la critique d'une série de colorants de même nature, il est impossible d'entrer dans les détails pour chacun d'eux et, par conséquent, je n'ai pas songé à établir strictement la limite entre les colorants franchement mélangés et les produits nuancés. Je vais faire le plaisir à MM. Kalle et Cie de procéder à une classification des produits en question.

Les marques des *noirs patentés au chrome TB, TS, TG*, sont des mélanges typiques; une petite quantité du colorant, soufflée sur du papier à filtrer humecté d'eau, indique un mélange très net de nuances diverses.

Le noir patenté au chrome T, et le noir patenté M extra, eux aussi, contiennent du noir, du bleu et du jaune, la marque T du vert, et — je suis désolé d'être obligé de constater ce fait — en proportions qui dépassent encore les limites d'un nuançage, bien que l'addition de colorants étrangers au produit ne soit pas aussi accentuée que pour les trois premiers produits.

Quant au *vert au chrome patenté A*, il contient des quantités appréciables d'un colorant bleu violet, mais on peut considérer cette addition comme un simple nuançage.

MM. Kalle et Cie se plaignent aussi de ce que j'ai parlé d'un produit qui n'a pas encore été vendu en France, et dont j'ai traduit le nom en français; étant donné que la *Revue générale* a des lecteurs en Allemagne, en Angleterre, en Autriche, en Russie, en Suisse, etc., etc., aussi bien qu'en France, il est évident que l'on ne peut restreindre la critique des colorants aux produits qui sont lancés en France, et la dénomination provisoire du *noir patenté M extra* ne fera certainement pas de tort à ce colorant.

Recevez, etc.

A. B.

Dans une nouvelle lettre, MM. Kalle nous font un grief d'avoir retranché de leur première lettre un passage concernant un tiers étranger au débat et qui n'est autre que la maison à laquelle M. Buntrock est attaché; ceci n'est un mystère pour personne et on peut être un critique impartial, sans nuire à ses devoirs professionnels. MM. Kalle ajoutent que dans ces conditions ils retirent leur

Digitized by Google

lettre, se réservant de la publier dans un autre journal, *prêt à le faire* sous la forme qui leur convient.

Les exigences de la mise en pages et la date tardive de leur réponse (25 avril) ne nous permettent pas de nous conformer au désir de ces Messieurs, nous leur en exprimons nos regrets. Mais nous nous faisons un devoir de reproduire la fin de leur lettre :

Ils affirment que leur *vert au chrome A* est un colorant absolument homogène et que leur *noir patenté au chrome M extra* et leur *noir patenté TS* contiennent seulement 1,2 % d'un autre colorant; cette quantité ne dépasse pas les limites d'un nuançage. Si M. Buntrock a constaté plus, la cause n'en serait pas aux produits, mais à la manière de faire les essais, et à l'endroit où a été prélevé l'échantillon pour ces essais.

NÉCROLOGIE

Édouard HUGUENIN

Édouard Huguenin, l'un des fondateurs de la fabrique bien connue de matières colorantes Durand et Huguenin, est mort subitement après une courte et soudaine maladie, le mardi 11 avril 1899. Fils de Louis Huguenin, né à Besançon de parents suisses, et d'Amélie Eck, de Cernay (Alsace), Édouard Huguenin naquit à Mulhouse le 9 juin 1845. Après avoir fait ses études dans cette ville puis à l'école Sainte-Barbe de Paris, il revint dans sa ville natale, où il suivit les cours de chimie de l'éminent professeur Schützenberger. Après avoir obtenu son diplôme, il entra dans l'établissement d'impression de son père (Schwartz et Huguenin) à Mulhouse, au lieu dit : la mer Rouge. Il y resta jusqu'en 1867, puis alla comme chimiste dans l'importante maison Albert Hübner de Moscou. Mais il revint bientôt dans son pays natal ou il épousa, en 1870, Mlle Isabelle Kœchlin, sœur de Horace Kœchlin. Après la guerre franco-allemande, voulant conserver la nationalité française que son père lui avait donnée il vint s'établir à Bâle, où il fonda, avec son beau-frère Louis Durand-Kœchlin, l'usine de produits chimiques et matières colorantes : Durand et Huguenin, une des plus anciennes maisons suisses de couleurs d'aniline et dont la spécialité consiste en produits pour l'impression.

En dehors de ses occupations professionnelles, Édouard Huguenin se consacra beaucoup au développement de la colonie française de Bâle, et à la fondation d'œuvres patriotiques et philanthropiques qui lui valurent, il y a quelques années, les palmes académiques.

Nous adressons aux familles Huguenin et Kœchlin nos condoléances les plus sincères pour cette perte douloureuse et si imprévue.

Charles FRIEDEL

Nous apprenons à l'improviste une cruelle et douloureuse nouvelle :

Le professeur Friedel, membre de l'Institut, l'éminent chimiste, s'est éteint hier subitement à Montauban, chez sa fille où il s'était rendu pendant les vacances de Pâques.

Il a succombé, à une maladie de cœur dont il souffrait depuis quelque temps.

La mort de Friedel constitue une grande perte pour la science française, dont il était à l'heure présente un des représentants les plus autorisés.

Le regretté savant était né à Strasbourg le 12 mars 1832. Il appartenait à cette pléiade de jeunes chimistes que son compatriote Wurtz avait su choisir et grouper autour de lui, et qui, sous son impulsion, devinrent, la plupart, illustres à leur tour. En effet, sous l'œil et le patronage de ce grand maître, Friedel, à l'exemple de Schützenberger, de Ritter et de plusieurs autres, morts, eux aussi, trop tôt pour la science, creusa bientôt lui-même son propre sillon. Sa carrière professorale fut des mieux remplies et des plus brillantes.

D'abord conservateur des collections minéralogiques de l'École des mines, puis maître de conférences à l'École normale, professeur de minéralogie à la Faculté des sciences, il était depuis 1884 titulaire de la chaire de chimie organique à la Sorbonne, et, depuis deux ans, directeur de l'enseignement pratique de chimie appliquée à l'industrie qu'il avait fondé et annexé à son cours. Le but qu'il poursuivait dans cet enseignement, qui faisait ces temps derniers l'objet de tous ses soins, était de doter notre industrie de chimistes dépouillés de toute préoccupation professorale et capables d'aider notre commerce contre la concurrence de l'étranger.

Ce beau rêve commençait à entrer dans sa réalisation... Cependant tant d'occupations ne pouvaient suffire à absorber l'activité de Friedel, et c'est au laboratoire qu'il donnait le meilleur de son temps. C'est là qu'il se sentait le plus heureux, au milieu de ses élèves, qu'on le voyait s'attacher, avec une persévérance qu'aucun obstacle ne pouvait ralentir, à la solution des problèmes chimiques. La vue large, l'intelligence remarquable, acceptant et enseignant avec une rare sûreté de jugement toutes les idées nouvelles dans ce qu'elles avaient de vrai et de pratique, Friedel était un professeur incomparable. A l'Institut, où fréquemment il prenait la parole, son opinion était écoutée en silence par tous comme donnant toujours la note juste, étayée sur des arguments vrais, fondés, vérifiés et d'une rigueur scientifique inattaquable. C'est là qu'il exposa et compléta l'exposition de la plupart de ses travaux sur les acétones, les aldéhydes, les anhydrides lactiques, sur les combinaisons aromatiques et sur les propriétés chimiques de diverses espèces minérales, etc., travaux superbes qui font la gloire de son nom.

Chez Friedel, l'homme privé était à la hauteur du savant. Sa physionomie franche et loyale, dans laquelle on lisait également la bonté et la décision, lui avait gagné tous les cœurs. Sa pensée était toujours claire et nette, sa parole précise. Ce qu'il avait promis, il le tenait... et il le tenait — ses élèves le savent bien et lui rendent cette justice — avec une ténacité et une patience qui faisaient l'admiration de tous.

Friedel était un grand savant doublé d'un caractère. Il était de ceux devant lesquels les contemporains s'inclinent et dont la postérité garde le nom.

(Extrait du *Temps*.)

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

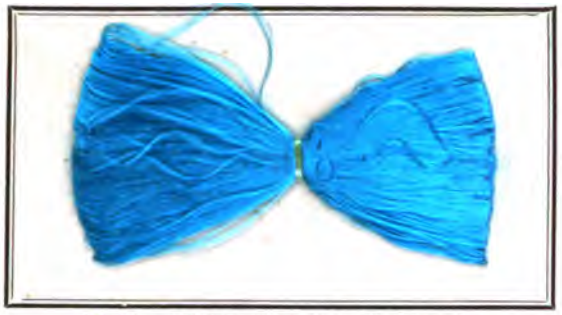
Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

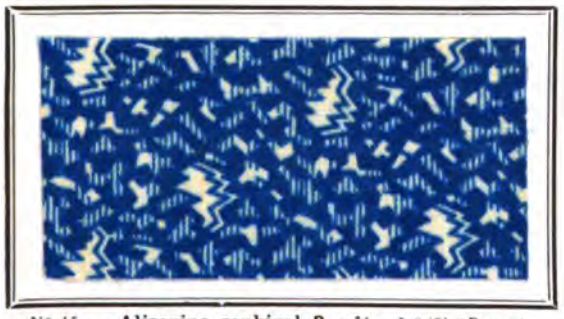
N° 29 Tome III. 1er Mai 1899.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VII.

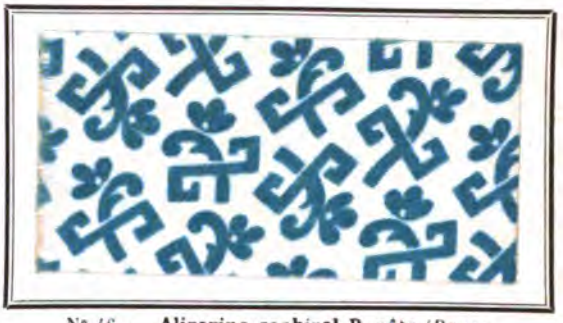


N° 43. — **Setoglaucine** (1,5 0/0) (*Geigy*).

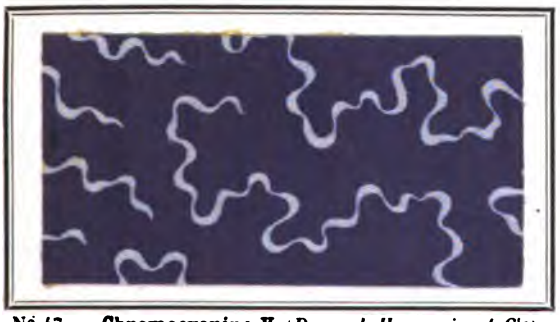
N° 44. — **Setocyanine** (1,5 0/0) (*Geigy*).



N° 45. — **Alizarine saphirol B. pâte** (5 0/0) (*Bayer*) imprimée sur mousseline de laine.



N° 46. — **Alizarine saphirol B. pâte** (*Bayer*) imprimée sur coton au chrome.

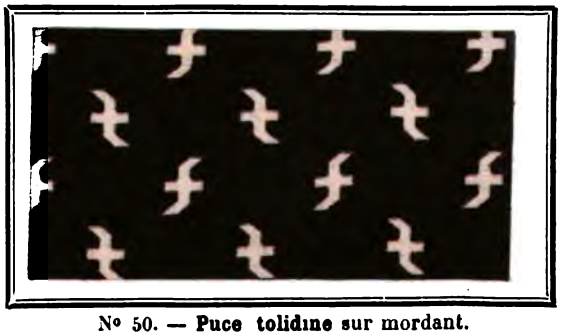


N° 47. — **Chromocyanine V.** (*Durand, Huguenin et Cie*).

N° 48. — **Bleu P. R. C. et rouge paranitraniline** (*Durand, Huguenin et Cie*).

Mordant pour bruns azoïques (*Fabriques de Thann et Mulhouse*).

N° 49. — **Puce benzidine** sur mordant.



N° 50. — **Puce tolidine** sur mordant.

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année — N° 30. — Tome III — 1er juin 1899

THÉORIE DE LA TEINTURE DE LA LAINE

Par M. le Dr Cam. GILLET.

(2e article.)

Le travail de M. A. W. Hallitt, publié dans le dernier numéro de cette *Revue* (p. 164), m'oblige à traiter dès aujourd'hui une question dont je m'occupe depuis un certain temps : *Rôle du sulfate sodique en teinture.*

Les explications de l'influence de ce sel dans la production des couleurs, tant sur coton que sur laine, ne résistant pas à un examen chimique sérieux, j'ai repris l'étude de cette réaction et je veux, dans cette note hâtive, donner les premiers résultats auxquels je suis arrivé pour la laine. J'aurai bientôt, aussi, l'occasion de communiquer les résultats auxquels ont conduit les études sur le rôle joué par les sulfate et chlorure de sodium dans la teinture du coton.

Première expérience. — J'ai chauffé à 90° avec une solution de sulfate de sodium à 1 °/₀ de la laine teinte en Ponceau cristal (2 °/₀) en présence de 3 °/₀ d'acide sulfurique. La solution se colore rapidement et au bout d'un certain temps la coloration du bain acquiert un maximum. A ce moment, j'ai renouvelé la solution de sulfate de sodium, et celle-ci a de nouveau enlevé une certaine quantité de matière colorante ; après un troisième traitement, la laine était presque décolorée.

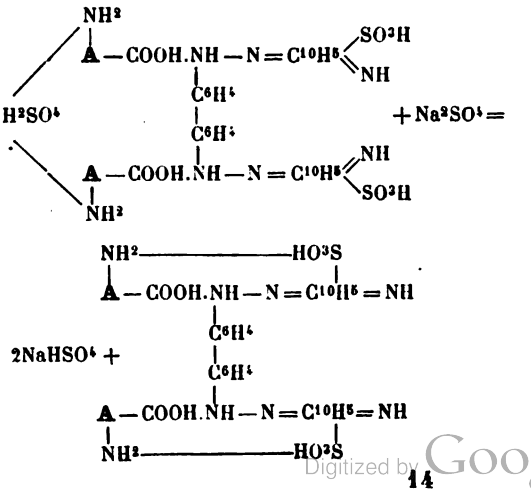
Si, au lieu de retirer la laine de la solution chaude de sulfate de sodium, on laisse refroidir le bain, celui-ci se décolore de nouveau et la laine se reteint. La laine teinte avec le Ponceau 6R se comporte de même.

Deuxième expérience. — J'ai opéré dans les mêmes conditions avec la laine teinte en Rouge solide A. Les résultats ont été beaucoup moins marqués ; la quantité de matière colorante enlevée dans le même temps était beaucoup plus faible.

Troisième expérience. — Même traitement pour la laine teinte avec le Vert diamine. La laine avait été teinte en présence : *a*) de sulfate de sodium, *b*) d'acide acétique, *c*) d'acide sulfurique, et dans les trois cas la solution de sulfate de sodium n'a absolument rien enlevé ; elle est restée incolore. Il en a été de même pour la Benzopurpurine teinte en bain neutre, et pour le Rouge pour drap 3G teint en bain sulfurique. Tels sont les faits constatés. Comme l'a aussi observé M. A. W. Hallitt, la solution de sulfate de sodium est capable d'enlever certaines matières colorantes, mais par contre elle n'a aucune influence sur d'autres. Dans le but d'éclaircir ces phénomènes, j'ai institué l'expérience suivante en me servant de l'échantillon n° 3, p. 162 de cette *Revue*, teint avec l'acide du rouge Congo en présence d'acide sulfurique et bouilli pendant quatre heures jusqu'à coloration rouge violacé.

J'ai chauffé cet échantillon avec une solution de sulfate à 1 °/₀ et, au bout de 20′, il avait pris la teinte de l'échantillon n° 2 (p. 162), c'est-à-dire de celui teint avec l'acide du rouge Congo sans addition d'acide. De plus, la couleur obtenue s'est comportée vis-à-vis des acides comme celle du n° 2.

Le sulfate de sodium a donc enlevé l'acide sulfurique combiné à la laine et permis la double union :



Digitized by Google

c'est-à-dire que le sulfate de sodium a transformé la combinaison du type général II (p. 162) en composé III (p. 162).

La réaction inverse a lieu également si on force la dose de bisulfate ; en effet, en traitant l'échantillon teint en rouge avec l'acide du Rouge Congo par 5 °/₀ de bisulfate et 30 °/₀ sulfate de sodium, il prend la teinte violacée *à froid*. En chauffant à 90°, cette couleur violacée disparaît pour faire place à la nuance primitive.

Par refroidissement dans la solution, l'échantillon devient de nouveau rouge violacé.

Reportons cette explication au Ponceau cristal, dont la formule est :

$$C^{10}H^{7}-NH-N=C^{10}H^{4}\begin{cases}=O\\(SO^{3}Na)^{2}\end{cases}$$

En représentant par B la partie non active de cette molécule, sa combinaison avec le corps X de la laine doit être représentée par la formule générale :

$$H^{2}SO^{4}\begin{cases}NH^{2}-A-COOH.NH-B-SO^{3}H\\NH^{2}-A-COOH.NH-B-SO^{3}H\end{cases}\qquad A$$

Comme la laine ne se teint directement ni avec le Ponceau cristal, ni avec l'acide de celui-ci, les formules générales :

$$\begin{array}{l}A-COOH.NH-B-SO^{3}Na\\|\\NH^{2}\end{array}\qquad B$$

$$\begin{array}{l}A-COOH.NH-B\\|\qquad\qquad\qquad|\\NH^{2}\text{———}HO^{3}S\end{array}\qquad C$$

$$\begin{array}{l}A-COOH.NH-B-SO^{3}H\\|\\NH^{2}\end{array}\qquad D$$

ne représentent pas des états stables pour cette matière colorante. Si, d'une façon quelconque, on enlève l'acide sulfurique qui fait partie de la combinaison représentée par la formule A, et comme les combinaisons B, C et D ne sont pas stables, la matière colorante entrera en solution.

Cet enlèvement de l'acide sulfurique a lieu dans ce cas, comme pour le Rouge Congo, par le sulfate de sodium. Celui-ci enlève une partie de l'acide sulfurique combiné et une quantité correspondante de Ponceau cristal entre en solution; cette réaction s'arrête au moment de l'équilibre entre l'action du sulfate sur l'acide combiné et du bisulfate sur le produit X. Cet équilibre dépend de la température à laquelle on opère : à froid, l'action du sulfate est minimum (nulle) et celle du bisulfate maximum.

Si la matière colorante est *plus basique* que le Ponceau cristal, les combinaisons représentées par les formules B, C, D peuvent être suffisamment stables pour n'être dissociées par l'eau que lentement et, par conséquent, la décoloration ne se fera que beaucoup moins dans le même temps ; comme p. ex. pour le *Rouge solide* A :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}SO^{3}Na\\NH-N=C^{10}H^{6}=O\end{cases}$$

Si l'action dissociante de l'eau sur les combinaisons B, C, D est nulle, la solution de sulfate sodique n'enlèvera pas de matière colorante à la laine. Son action se réduira dans ce cas à transformer la combinaison A en combinaison C ou D, car la réaction du bain devient acide. Ce cas est celui du *Rouge pour drap 3G* :

$$C^{6}H^{4}\begin{cases}CH^{3}\\N=N-C^{6}H^{3}\begin{cases}CH^{3}\\NH-N=C^{10}H^{5}\begin{cases}=NH\\SO^{3}Na\end{cases}\end{cases}\end{cases}$$

de la *Benzopurpurine 4B* :

$$\begin{cases}C^{6}H^{3}\begin{cases}CH^{3}\\NH-N=C^{10}H^{5}\begin{cases}=NH\\SO^{3}Na\end{cases}\end{cases}\\C^{6}H^{3}\begin{cases}NH-N=C^{10}H^{5}\begin{cases}=NH\\SO^{3}Na\end{cases}\\CH^{3}\end{cases}\end{cases}$$

du Vert diamine, etc.

Le rôle du sulfate de sodium dans la teinture de la laine diffère donc avec les matières colorantes et, en outre, suivant qu'il est employé seul ou en solution acide.

1° *En solution neutre*, il favorise la teinture des matières colorantes donnant des combinaisons stables de la formule générale B, parce que, par sa présence, il diminue l'action dissociante de l'eau sur le produit formé.

2° *En solution acide*, il favorise d'une façon générale l'unisson, parce qu'il empêche, jusqu'à un certain degré, l'acide sulfurique de se combiner au produit X de la laine.

Ici, nous avons à considérer deux cas : *a*) la couleur n'est stable qu'à la condition d'être représentée par la formule générale A ; dans ce cas, un excès de sulfate peut enlever à chaud toute la matière colorante ; *b*) la couleur peut être stable en correspondant à une des formules générales C ou D ; dans cet état, le sulfate aura un effet nul ou faible suivant la basicité de la matière colorante.

Verviers, École supérieure des textiles,
14 mai 1899.

Digitized by Google

ACTION DES RÉDUCTEURS ALCALINS SUR LES COULEURS AZOÏQUES DÉRIVÉES DES NITRANILINES [1]

(Échantillons nos 51 et 53).

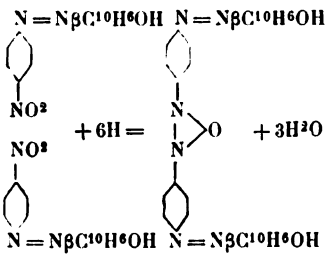
Par M. Jules BRANDT.

Tandis que les réducteurs acides réagissent sur une molécule azoïque en la scindant en un dérivé aminé et un aminophénol, ou en deux dérivés aminés, l'action des réducteurs alcalins, surtout sur les dérivés azoïques nitrés, est tout à fait différente et varie selon la position du groupe nitro, et selon les conditions dans lesquelles on opère.

1° Dérivés azoïques de la paranitraniline. — A. *Action du glucose et de la soude caustique.* — La soude caustique épaissie, telle qu'on l'emploie pour ronger le rouge turc, n'agit sur le rouge de paranitraniline qu'après un vaporisage prolongé, en produisant un puce terne. En présence de glucose, par contre, la réaction est très rapide et très nette. Si on imprime, sur rouge de paranitraniline, de la soude caustique à 40° épaissie, contenant par litre 100 gr. de glucose, la nuance vire au grenat déjà après le séchage, et un vaporisage de 1 minute 1/2 suffit pour développer un puce intense et assez solide au savon.

Cette réaction est un exemple de plus des nombreuses conversions que l'on peut obtenir par l'action des réducteurs sur certaines matières colorantes artificielles.

Dans ce cas, il y a probablement formation d'un dérivé azoxy, ainsi que l'indique le schéma suivant :



Deux molécules de rouge de paranitraniline s'unissent entre elles avec formation d'une couleur tétrazoïque dérivée du diaminoazoxybenzène, qui est, par sa constitution, analogue au puce de benzidine.

Cette réaction (2) paraît être générale pour les couleurs azoïques paranitrées. Ainsi, en imprimant sur tissu de coton préparé en glucose à 8° une solution épaissie de Chromotrope 2B additionnée de soude caustique, on obtient, par vaporisage, un puce violet très riche, mais qui, malheureusement, ne tient pas au lavage.

Le chromotrope 2B est de la paranitraniline diazotée et copulée à l'acide chromotropique ou 1-8 dioxynaphtalène 3-6 disulfonique.

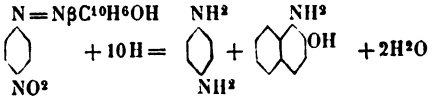
B. *Action des sulfures alcalins.* — Pour étudier cette action, j'employai de la soude caustique à 40° B. épaissie et additionnée de 200 gr. de soufre précipité par litre. Ce mélange est assez stable à froid, et, fraîchement préparé, il ne noircit pas les rouleaux.

Ce n'est que par le vaporisage que se produit le sulfure, qui agit comme réducteur.

Les résultats sont les suivants :

Impression suivie d'un séchage.....	Pas de réaction.
Passage en vapeur de 1 minute 1/2.....	Le rouge est en partie transformé en gris.
Vaporisage d'une heure....	Le rouge est entièrement converti en gris.

Comme on le voit, les sulfures alcalins réagissent autrement que le glucose et la soude caustique. Il paraît y avoir d'abord réduction du groupe nitro, puis scission de la molécule, d'après le schéma suivant :



En présence de soude caustique, le soufre réagit alors sur le mélange de paraphénylènediamine et de α-amino-β-phénol, en donnant une matière colorante grise qui, par son mode de formation, paraîtrait se rapprocher du noir Vidal.

C. *Action du sel d'étain en présence de soude caustique.* — Comme les solutions de stannite de soude sont très difficiles, sinon impossibles à épaissir, j'employai, pour étudier cette réaction, un moyen détourné. Je commençai par imprimer, sur du rouge fini, un ramage mat en sel d'étain à différentes concentrations, puis, par-dessus, une bande transversale en soude caustique à 40° B. épaissie. Partout où cette bande transversale rencontrait le ramage, il y avait formation de stannite de soude et la réaction devenait facile à étudier.

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

(1) Pli cacheté n° 1017 *bis*, déposé par l'auteur le 7 mars 1898; ouvert, sur sa demande, le 30 novembre 1898, et publié dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.*

(2) La formation de dérivés azoxy par réduction d'azoïques simples dérivés de la paranitraniline, est brevetée par la maison Poirrier, à Saint-Denis. D. R. P. 91507, 27 avril 1895; B. F. 258251, 21 juillet-10 octobre 1896.

Digitized by Google

CONCENTRATION DE LA COULEUR AU SEL D'ÉTAIN	DURÉE DU PASSAGE EN VAPEUR	RÉSULTAT FINAL
100 gr. $SnCl^2$ par litre	Simple séchage.	Conversion grenat.
100 gr. $SnCl^2$ —	Vaporisage de 4 min.	Conversion puce.
100 gr. $SnCl^2$ —	Vaporis. d'une heure.	—
200 gr. $SnCl^2$ —	Simple séchage.	Conversion puce clair.
200 gr. $SnCl^2$ —	Vaporisage de 4 min.	Conversion puce râpé.
200 gr. $SnCl^2$ —	Vaporis. d'une heure.	Commencem. d'enlev.
1 kilog $SnCl^2$ —	Simple séchage.	Com. d'enlevage gris.
1 kilog $SnCl^2$ —	Vaporisage de 4 min.	Enlevage gris sale.
1 kilog $SnCl^2$ —	Vaporis. d'une heure.	Enlev. blanc jaunâtre.
Le tissu n'est pas attaqué aux points de contact de $SnCl^2$ et NaOH.		

Il ressort de cette étude que l'action du sel d'étain en solution alcaline (stannite de soude) est analogue, sinon identique, avec l'action du glucose et soude caustique sur le rouge de paranitraniline, tant que la dose de sel d'étain ne dépasse pas 200 gr. par litre et que le vaporisage n'est pas trop prolongé. Mais dès que la proportion de sel d'étain devient plus forte, le dérivé azoxy, d'abord formé, se réduit à son tour et, surtout par une action prolongée de la vapeur, il y a moyen d'arriver à un enlevage blanc, qui pourrait prendre une certaine importance pratique si l'on arrivait à épaissir convenablement un mélange de soude caustique et de sel d'étain.

2° Dérivés azoïques de la paranitroorthoanisidine. — Sous le nom de Rose au naphtol, les Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse ont mis dans le commerce le dérivé diazoïque de la paranitroorthoanisidine sous une forme stable.

Par impression de ce produit, additionné d'acétate de soude et épaissi sur tissu préparé en β-naphtol, on obtient un beau rose vif assez solide au savon.

A. *Action de la soude caustique et du glucose sur le rose.* — Dans ces conditions, la paranitraniline se transforme, comme nous l'avons vu, en un colorant puce dérivé du diaminoazoxybenzène analogue au puce de benzidine. Il était donc à prévoir que, dans ce cas, le dérivé de la paranitroorthoanisidine se transformerait en un dérivé du diaminodiméthoxyazoxybenzène analogue à la dianisidine, donc en un colorant violet.

L'expérience confirma pleinement ces prévisions. Si on imprime, sur le rose terminé, de la soude à 40°, épaissie, contenant 100 gr. de glucose par litre, et si on vaporise 1 minute 1/2, on obtient une conversion violette sur rose très curieuse et assez solide au lavage.

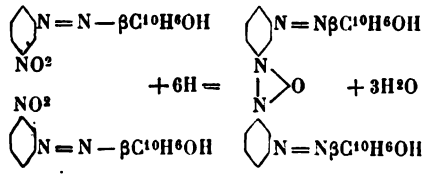
B. *Action des sulfures alcalins.* — Dans ce cas aussi, la réaction paraît être analogue à la réaction du sulfure alcalin sur la paranitraniline. Par vaporisage de quelques minutes, il y a formation d'une conversion gris violacé; par vaporisage plus prolongé, la conversion devient gris bleu très vif. C'est probablement le groupe méthoxy qui influe sur la nuance en la faisant virer vers le bleu.

C. *L'action du sel d'étain en présence de soude caustique* fut étudiée comme pour le rouge de paranitraniline. Les résultats obtenus sont tout à fait analogues. Seulement, le sel d'étain seul paraît mieux ronger le rose à la nitroanisidine que le rouge à la paranitraniline.

3° Dérivés azoïques de la métanitraniline. — La métanitraniline est employée pour produire, sur tissu plaqué en β-naphtol, un bel orangé très vif et solide. L'action des réducteurs alcalins paraît être analogue à l'action sur le dérivé de la paranitraniline.

Le glucose et la soude caustique produisent une conversion brune qui se développe par un passage en vapeur de quelques minutes. Par un vaporisage d'une heure, le brun devient encore plus foncé, mais l'orangé devient terne et plus clair.

Il est possible que, dans ce cas, il y ait aussi formation d'un dérivé azoxy d'après le schéma suivant :



Cette conversion brune sur orangé est aussi susceptible d'applications à l'impression des tissus, car elle est assez solide au lavage et au savon.

Le soufre, en présence de soude caustique, ne donne pas de résultats bien nets. Il se produit une conversion brun gris sans intérêt.

L'action du sel d'étain en présence de soude caustique est identique à celle sur rouge para. Avec 100 ou 200 gr. de sel d'étain, on obtient une conversion brune. Avec 1000 gr. de sel d'étain, on arrive à un enlevage blanc sale, pas aussi net que sur rouge à la paranitraniline.

4° Dérivés azoïques de l'orthonitraniline. — L'orthonitraniline, diazotée et copulée sur le tissu avec le β-naphtol, donne un orangé plus jaune et un peu moins vif que le dérivé méta.

L'action des réducteurs alcalins sur le dérivé ortho est tout à fait différente de celle que l'on obtient sur les dérivés para et méta. Dans ce cas, l'action du glucose et de la soude caustique est identique à l'action des sulfures alcalins. Il y a, dans les deux cas, production d'une conversion grise assez vive et assez solide. Il paraît y avoir réduction complète du colorant avec formation d'orthophénylène-diamine et d'aminonaphtol. Quant à la formation du gris, elle est assez difficile à expliquer. Peut-être les produits de décomposition précités se condensent-ils en présence de soude caustique avec formation d'un colorant gris.

Le sel d'étain seul produit, d'ailleurs, une réaction analogue. En forçant la dose de ce sel, on arrive à un enlevage blanc qui, chose très curieuse, devient très net si on ajoute au sel

Digitized by Google

d'étain du β-naphtolate alcalin, et si on vaporise assez longtemps. Dans les mêmes conditions, on n'obtient, sur rouge para, qu'un demi-enlevage absolument insuffisant.

5° Dérivés azoïques de l'orthonitrophénétidine. — Ce corps est mis en vente par les Farbwerke de Hœchst, sous le nom de « Blauroth ». Il sert à produire des nuances roses fort vives.

Le glucose et la soude caustique produisent sur ce rose un enlevage blanc fort net. Le sulfure alcalin réagit d'une manière analogue, mais le blanc est moins net et reste teinté de gris.

Comme nous venons de le voir, ce sont les dérivés orthonitrés qui sont le plus facilement attaqués par les réducteurs alcalins. Il y a décomposition immédiate de la molécule azoïque et réduction du groupe nitro. Par contre, les réducteurs alcalins réagissent sur les couleurs azoïques para et métanitrées avec formation de produits intermédiaires très stables, lesquels ne sont détruits que par une réduction des plus énergiques, incompatible avec la solidité de la fibre sur laquelle s'opère la réaction.

Applications de ces réactions à l'impression. — Imprimons une bande à deux couleurs en orangé à l'orthonitraniline et en rouge à la paranitraniline. Puis, le tissu bien dégorgé et savonné, donnons une surimpression d'une bande transversale avec le mélange suivant :

1 litre soude caustique épaissie à 40°B.
100 gr. glucose.

Passons 3 minutes en vapeur, lavons et savonnons légèrement. Nous obtiendrons l'effet de l'échantillon n° 53.

La bande transversale a transformé le rouge en puce et l'orangé en gris. L'effet produit est un damier à quatre couleurs : rouge, puce, orangé et gris.

L'échantillon n° 51 est produit de la manière suivante : on imprime à 4 couleurs dans l'ordre suivant :

De l'orangé à la métanitraniline,
Du rose à la paranitroorthoanisidine,
De l'orangé à l'orthonitraniline,
Du rouge à la paranitraniline.

On sèche, puis on lave et savonne à 50°.

Puis on imprime par-dessus un filet en biais avec le même mélange de soude caustique à 40° et de glucose, vaporise 3 minutes, lave bien et savonne légèrement (Échantillon n° 53).

Le filet a transformé l'orangé méta en brun, le rose en violet, l'orangé ortho en gris et le rouge en puce.

LA FABRICATION DES ARTICLES LAINÉS DITS : FLANELLE DE COTON

Par M. A. SANSONE.

Cette fabrication a pris partout dans les dernières années un tel développement, qu'il n'est pas sans intérêt de dire quelques mots sur l'histoire de cette fabrication, qui est devenue une branche très importante dans maints établissements de teinture et d'impression.

On a fait de tous temps plus ou moins l'imitation de la flanelle de laine en y mélangeant, pour le bon marché, plus ou moins de coton ; de tels articles étaient bien connus en Angleterre, mais la flanelle de coton date, je crois, d'à peu près une vingtaine d'années, ou tout au moins c'est depuis ce temps-là qu'elle a pris son développement. Je me souviens que j'étais encore professeur à l'École de teinture à Manchester, quand commença cette nouvelle fabrication; ces articles, sous le nom de flanellette, fabriqués en grande quantité et lancés de tous les côtés, se trouvèrent bientôt en Angleterre dans tous les magasins d'articles de draperies, etc. Ils devinrent bientôt à la mode, principalement pour costumes d'enfants pour l'été et même pour costumes de dames, ainsi que pour les vêtements de dessous.

L'apparition du Rouge Congo et de la Benzopurpurine a donné un nouvel essor à la fabrication de la flanelle de coton et des articles lainés en général, et on se souvient des dessins noirs imprimés sur fond rouge qui furent si à la mode il y a quelques années.

La fabrication des articles lainés s'est développée parallèlement à celle des colorants directs, et ceci dans la plupart des centres industriels. Le rouge de paranitraniline a eu aussi sa part d'influence.

Mais c'est dans ces derniers temps que cette fabrication tendit à prendre une place vraiment importante dans les industries textiles, principalement à cause de l'introduction des couleurs directes en général et principalement des couleurs diamines.

Ces couleurs, en effet, se laissent ronger par les composés d'étain soit en blanc, soit en couleur, ce qui a une grande importance pour l'article flanelle, importance encore augmentée par suite des couleurs qu'on peut diazoter et copuler sur la fibre et qui donnent non seulement des nuances assez solides au lavage et à la lumière, mais qui se laissent ronger.

Le livre publié tout récemment par la maison Cassella (Manufacture lyonnaise de matières colorantes à Lyon), sur l'emploi des couleurs diamines pour les tissus de coton lainés, forme une très intéressante monographie du sujet qui nous occupe.

Je ne signalerai dans ce livre que ce qui a rapport à l'impression des articles lainés, car ce sont eux qui se prêtent le plus aux nouveaux effets dont l'œil et l'habileté du coloriste peuvent tirer parti.

Les dessins et effets qui illustrent le volume sont très jolis et même certains sont très réussis.

Naturellement, c'est le procédé général de rongeage des couleurs diamines par le sel d'étain qui forme la base des fabrications décrites. On y trouve non seulement les rongeants blancs, mais aussi les rongeants colorés.

Les procédés qui, je crois, méritent le plus d'intérêt sont :

Le *rouge diamine 10B* avec enlevage jaune de

Digitized by Google

thioflavine T, enlevage vert avec le vert brillant et le noir d'aniline.

Avec les bleus, il y a plusieurs jolis effets produits par le *bleu pur diamine FF*, *bleu diaminéral R*, *bleu brillant diamine G*, *bleu diaminogène BB* diazoté et copulé avec le β-naphtol et autres colorants bleus de la même maison.

Un mélange de *bleu noir diamine B* et de *rose diamine BD* donne un joli fond de gris sur lequel il y a un enlevage jaune et blanc.

Les enlevages roses avec la *rhodamine* réussissent très bien, soit en combinaison avec des enlevages blancs et des noirs vapeurs de campêche sur différents fonds, soit avec les bleus ou bruns diamines.

L'effet dans tous les cas est très satisfaisant et les tissus imprimés ont une très bonne apparence.

Je ne parle ici que des tissus imprimés, quoique le livre traite et montre des échantillons teints avec les colorants de toute la série des couleurs diamines.

A signaler aussi une série d'échantillons teints d'abord en couleurs directes et ensuite préparés par le β-naphtol, imprimés avec le diazo de paranitraniline et autres couleurs dites à la glace.

Une modification du procédé ordinaire est ainsi décrite. On teint avec une couleur diamine quelconque qui se laisse ronger, puis on imprime avec du *bleu naphtindone BB* et on ronge au sel d'étain.

On obtient de cette manière un enlevage blanc sur la couleur de fond, tandis que les endroits imprimés au naphtindone se rongent en rouge.

On peut employer d'une façon analogue deux autres colorants basiques, l'*orangé au tannin* et la *phosphine nouvelle*.

Les rongeants blancs employés sont le ferrocyanure d'étain, le rongeant alcalin à l'hydrate stanneux en pâte; les rongeants blancs et colorés sont à l'acétate ou au sel d'étain et acétate de soude, tous rongeants déjà connus depuis longtemps.

Il faut observer principalement avec les rongeants blancs que le sel d'étain doit être frais et non ancien et en partie oxydé; sans cela, les résultats ne seraient pas satisfaisants.

Aussi, si l'on n'est pas sûr de son chlorure stanneux, il serait préférable de le préparer soi-même dans l'usine d'impression pour être toujours certain de la réussite.

Quant à la préparation mécanique des flanelles de coton, elle est bien connue, et il suffit de rappeler que les machines laineuses les plus employées sont peut-être celles de la maison Grosselin, de Sedan. En tout cas, elles produisent un excellent travail et donnent toute satisfaction.

La figure 89 représente le dernier modèle de ces machines, dont le fonctionnement est trop connu pour qu'il soit utile de le décrire.

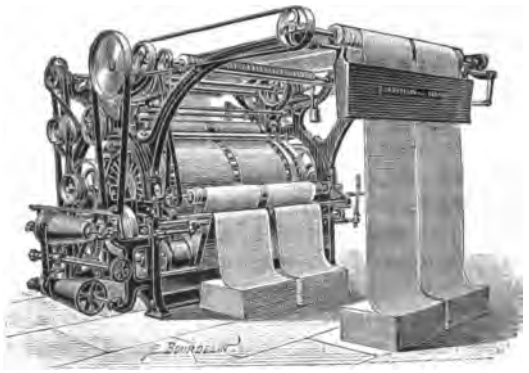


Fig. 89. — Machine à lainer système Grosselin (dernier modèle).

Avril 1899.

SUR LE MERCERISAGE DES TISSUS

Par M. Paul GARDNER.

L'article que M. Knoop a récemment fait paraître dans votre estimable journal (*R. G. M. C.*, 1899, **3**, p. 174) au sujet du mercerisage des tissus, me suggère quelques réflexions sur ce travail, et si je me décide à vous les communiquer, c'est de voir les efforts désespérés que l'on fait pour arriver à fabriquer les articles mercerisés par une mauvaise voie, au lieu de suivre la voie normale; ceci n'est pas sans me causer un certain étonnement.

M. Knoop préconise l'emploi d'une lessive de soude à 20° B. et d'un bain à la température de 30° à 40° C., puis de sécher ensuite sur des tambours.

Si l'on travaille avec une faible lessive de soude et à une telle température, le coton, comme je l'ai démontré dans mon livre : *Die mercerisation der Baumwolle* (Voy. *R. G. M. C.*, 1899, **3**, p. 39), ne se contracte que peu ou pas et ne prend par conséquent que peu ou pas de brillant.

M. Knoop ajoute bien qu'il ne propose ce procédé que parce que le mercerisage des pièces étendues présente des difficultés, mais je dois faire observer que, si même cette façon de procéder au mercerisage n'a pas l'air aussi simple que celle qu'il préconise, ce travail se fait tout aussi facilement que tout autre, pour qui a voulu et a su surmonter les difficultés inévitables des commencements. Autrement, comment serait-il possible qu'il existât, spécialement en Allemagne et en Angleterre, une industrie aussi solide et aussi florissante que celle du mercerisage des pièces tendues, qui livre des articles de fabrication irréprochable et compte des établissements où l'on doit, à certaines époques, travailler jour et nuit pour faire face aux commandes.

Mais peut-être M. Knoop n'a-t-il pas voulu attacher à ce point l'importance que je lui donne, car autrement on serait amené presque à admettre que son procédé ne repose que sur un petit nombre d'essais pratiques, ce que confirmerait d'autre part ce fait que M. Knoop recommande d'ajouter, à la lessive de soude à 20° B., une quantité d'huile pour rouge turc, alors qu'il est bien connu que la lessive de soude précipite l'huile pour rouge turc.

Digitized by Google

Il est hors de doute que l'on puisse merceriser de toutes sortes de manières, car, en somme, avant l'introduction de la méthode par étirage du coton, on mercerisait déjà et souvent même par des procédés plus simples encore que celui que recommande l'auteur de l'article mentionné. Mais la question est toujours de savoir si le travail ainsi effectué répond aux exigences actuelles concernant les articles spéciaux mercerisés.

A ce propos, qu'il me soit permis de signaler un fait qui m'a beaucoup préoccupé dans ces derniers temps : c'est que beaucoup de personnes croient que le lustre peut être donné par le mercerisage, à tous les articles possibles; c'est une grande erreur.

Pour montrer combien la chose est encore insuffisamment connue, je citerai le cas qui m'a été soumis tout récemment : il m'a été adressé un échantillon de tissu de coton ordinaire fortement apprêté, avec prière de répondre s'il était possible de produire le lustre du mercerisé sur une telle étoffe.

D'après ce qui a été fait jusqu'ici dans ce genre d'industrie, il n'y a guère que les *cloths*, les *satins* et autres étoffes de satinettes souples qui soient susceptibles de prendre ce lustre.

CORRESPONDANCE ÉTRANGERE

Les Industries textiles et l'impression en Italie.

Les industries textiles en Italie, principalement les branches de la teinture et de l'impression, ont subi une crise pendant ces derniers mois, et, quoique l'amélioration des affaires, dans d'autres pays, principalement en Amérique et en Angleterre, ait apporté aussi ici, par contre-coup, une amélioration, les affaires ne sont pas encore tout à fait satisfaisantes.

Le phénomène qui se produit actuellement en Italie est, du reste, le même qui s'est produit aussi dans d'autres pays, dans des circonstances analogues.

La protection accordée aux industries textiles, par les hauts droits d'entrée, a rendu ces industries, pendant un certain temps, très rémunératrices.

Plusieurs belles fortunes réalisées par quelques industriels amenèrent l'établissement de nouvelles maisons et de nouvelles fabriques et, en quelques années, l'industrie italienne s'est tellement développée qu'elle en est arrivée déjà à une production excessive.

Les marchandises ne pouvant pas être toutes absorbées par le marché restreint du pays, et l'exportation n'ayant pas encore eu le temps de se développer assez largement ou rapidement, il en est résulté une baisse de prix et une lutte acharnée entre les industriels eux-mêmes.

La filature, dans ces dernières années, a également traversé, en Italie, des périodes difficiles; ce sont maintenant les industries tinctoriales, et principalement celles de l'impression des tissus, qui semblent le plus souffrir.

Techniquement parlant, l'impression des tissus de coton ne pourrait pas être en meilleures conditions qu'elle est maintenant en Italie; les établissements travaillent bien; le personnel est bien choisi et bien formé; le matériel est, pour la plupart, neuf et excellent.

Ce n'est donc qu'une crise commerciale qui fait que l'on travaille avec peu de profit, et même avec perte dans plus d'un des établissements, et surtout dans quelques-uns de ceux qui ont été établis dans les cinq ou six dernières années.

Cependant, il y a espoir que cette industrie se relève bientôt.

Ici aussi, il a été question de former une grande société qui réunirait toutes ou pour le moins plusieurs grandes fabriques d'impression; mais ce projet jusqu'ici n'a pas abouti; mais on espère tout de même réussir; cependant, l'espoir principal se fonde sur la probable expansion des exportations aux pays étrangers. L'impression italienne produit quelques articles d'un très grand bon marché et elle se trouverait dans une bonne condition pour en exporter quelques-uns.

Du reste, il suffirait d'une ou deux années de bonnes récoltes dans le pays pour apporter immédiatement un soulagement à ces industries; c'est du reste aussi un moment difficile, passager, qui apportera avec soi son propre remède.

L'industrie textile italienne occupe, dans ce moment-ci, à peu près 400 000 ouvriers, et l'industrie va même en augmentant, malgré la crise actuelle, qui, d'ailleurs, n'est que temporaire.

Il y a plusieurs centres d'industrie dans la Péninsule, mais c'est principalement dans la Lombardie et le Piémont que l'industrie s'est beaucoup développée, surtout l'industrie du coton, laquelle a pris un essor inattendu, il y a quelques années.

Importance de l'impression des tissus. — Quoique plusieurs statistiques aient été publiées dans la *Revue* sur l'importance de l'industrie de l'impression en Italie, on sera peut-être étonné de voir que les chiffres publiés et connus sont au-dessous de la réalité; en effet, une statistique récemment publiée par le Ministère italien indique 25 *établissements* d'impression, disposant d'une force motrice de 3 000 chevaux et possédant 96 machines à rouleaux et 27 perrotines. En 1887, il n'y avait que 4 établissements d'impression en Italie.

Il paraît, en outre, qu'on fait encore assez d'impression à la main ou à la planche, et même quelques petites fabriques sont calculées dans le nombre ci-dessus. On compte une quinzaine d'établissements d'impression d'importance travaillant à la main.

Les ouvriers employés dans ces fabriques d'impression sont au moins 3 600.

Sous le rapport de la production, il est intéressant de remarquer que, tandis qu'en 1885 l'importation était de 31 655 quintaux, en 1898, ou plutôt pour les 11 mois de cette année, elle était descendue à 4 306. Au contraire, l'exportation qui, en 1885, n'était que de 65 quintaux, s'est élevée, en 1898, à 7 627 quintaux.

Cela veut dire que, non seulement l'impression italienne peut suffire aux demandes du marché inté-

Digitized by Google

rieur, mais qu'elle commence aussi à faire de l'exportation.

Dans les filés de coton, on observe le même résultat : l'importation des filés blanchis ou teints a largement diminuée, tandis que l'exportation a augmentée, ainsi qu'il résulte des statistiques suivantes :

	1885	1898
Filés blanchis...	412 quintaux.	3 204 quintaux.
Filés teints.....	528 —	18 584 —

calculées pour 11 mois de l'année.

Pour les tissus de coton blancs ou colorés, on constate aussi que les importations diminuent, tandis que les exportations augmentent; en effet, en 1885, on importait 30 244 quintaux de tissus de coton blanchis, et seulement 3 022 en 1898; l'exportation, de 202, a monté à 2 768. Pour les tissus teints, même résultat : l'exportation, de 2 396, est arrivée à 69 018.

On voit par ce qui précède que l'Italie a fait, industriellement, un progrès énorme dans ces dix dernières années, et ce progrès a pu se constater l'année dernière, à l'Exposition de Turin.

Cette exposition a attiré très peu l'attention à l'étranger, à cause des grands événements politiques qui ont eu tant de retentissement, mais elle était très intéressante sous tous les rapports; elle montrait non seulement le progrès matériel fait par les industries, mais aussi le progrès intellectuel fait par le peuple italien, dans la moitié du siècle, c'est-à-dire depuis 1848, année dans laquelle Carlo Alberto donna la Constitution au Piémont, qui eut pour suite le développement de l'Unité italienne. L'Exposition de Turin a été, non seulement un succès moral comme exposition, mais elle a aussi été un succès économique, et elle s'est fermée avec un grand excédent de recettes sur les dépenses.

Les industries textiles y étaient très bien représentées par la plupart des meilleures maisons.

L'impression était intéressante, ainsi que quelques branches de la teinture.

Mais c'était l'industrie de la soie qui méritait surtout l'attention. On sait que l'Italie est la plus grande productrice de soies grèges, à cause de la grande culture du ver à soie, et on estimait jadis à 200 millions de francs ces exportations, qui ont cependant un peu diminué depuis quelque temps.

L'École de tissage et de teinture de Prato, en Toscane.

Dans mes articles précédents, dans la *Revue*, je me suis occupé de l'enseignement de la chimie dans les Écoles, et c'est un plaisir de m'occuper ici de l'École de Prato, où je viens de passer quelques jours. J'ai suivi, toujours avec le plus grand intérêt, le développement de cette école, dont la section de chimie et teinture, dès le commencement, sous la direction du professeur Buzzi, un ancien élève du professeur Noelting, de Mulhouse, a donné des résultats très satisfaisants, et a fourni à l'industrie italienne de la teinture, et jusqu'à un certain point aussi à l'impression, un bon nombre de jeunes gens qui, ayant acquis à l'École une bonne préparation en chimie générale et en chimie tinctoriale, ont ensuite donné d'excellents résultats dans la pratique. Moi-même, j'ai eu, à Legnano, des élèves de Prato, dont je n'ai eu qu'à me louer.

Encouragé par ces résultats, le professeur Buzzi, qui a maintenant la direction entière de l'École, a proposé aux autorités la création d'un cours spécial à l'impression des tissus, et, à cet effet, l'École a été munie d'une bonne machine de laboratoire, construite par la Société alsacienne de Mulhouse, et le cours a été commencé; on compte y donner beaucoup d'attention et de développement.

On se propose de préparer des jeunes gens destinés à être coloristes dans les fabriques d'impression. Je souhaite à l'École le même succès, dans cette innovation, qu'elle a eu dans les branches de la teinture. Qu'il soit dit en passant que l'École a eu une médaille d'or, l'année dernière, à l'Exposition de Turin.

L'École de Prato a commencé par des débuts plutôt modestes; on y donnait plus de préférence au tissage, mais peu à peu les études de la chimie et de la teinture ont pris plus d'importance. Les élèves, recrutés de côté et d'autre, ou sur place, ne payaient d'abord aucune taxe; mais ils payent maintenant une centaine de francs par an.

Prato se trouve à peu de distance de Florence, au beau milieu d'un centre industriel, où la fabrication des tissus de laine et laine mécanique (de chiffons), est assez importante.

Ordinairement, Florence et la Toscane, pour l'étranger, sont une contrée artistique, et dont le seul intérêt est celui des beaux-arts; on ne pense pas, au milieu des richesses du passé, que l'esprit industriel puisse se manifester dans cette contrée; cependant, dès le moyen âge, ce fut le centre d'une industrie textile de la laine et de la soie, une des plus importantes du temps, et Florence avait une grande quantité de teintureries.

On compte au moins 3 000 ou 4 000 ouvriers engagés dans les industries textiles de la contrée, dont un millier dans le plus grand établissement de l'endroit, qui, fondé il y a quelques années, par des Autrichiens allemands, forme une maison de premier ordre, s'occupant spécialement de la fabrication des articles fins de laine, tandis que l'industrie de la contrée en général vise les articles bon marché à des prix souvent réellement surprenants.

Dans les champs, à peu de distance de Prato, on cultivait l'orseille, et il y a même une rue à Florence qui porte le nom de la Strada degli Oricellari; même une ancienne et noble famille porte un nom, « Ruccellari », qui l'associe à la culture de cette intéressante plante tinctoriale qu'on ne cultive plus ici.

La tradition industrielle ne manque donc pas, et la population est intelligente et bien adaptée à l'industrie textile.

On sait aussi que Florence et la Toscane étaient et sont encore, jusqu'à un certain point, le centre de l'industrie de la fabrication des chapeaux de paille d'Italie, et les pailles de Florence avaient autrefois un grand renom. L'industrie n'est plus si importante qu'elle était, ayant beaucoup souffert de la concurrence des tresses de paille qui viennent de la Chine et du Japon, ainsi que de l'industrie des chapeaux de paille ou de bois, qui s'est développée en d'autres pays d'Europe.

Cependant, la teinture de la paillle est encore assez importante ici, mais naturellement c'est seulement une petite industrie.

L'École de Prato se trouve donc dans un centre assez industriel, car, de l'autre côté de Florence, à Pontedun et à Pisa, l'industrie du coton est assez développée. Puis il y a aussi, à Lucca et à Arezzo, des fabriques de tissus de laine, etc., etc.

Digitized by Google

L'École fut bâtie sans luxe, quoique ayant une très bonne apparence et des laboratoires et ateliers grands et bien aérés.

Une centaine d'élèves fréquentent les classes soit de jour, soit du soir ou du dimanche; une cinquantaine sont les élèves réguliers du jour, une quarantaine étudiant la chimie et la teinture, le reste le tissage. Les jeunes gens, en général, apprennent facilement et vite, et prennent beaucoup d'intérêt à leur travail.

L'École, établie il y a à peu près dix ans, a acquis une bonne réputation, principalement dans les centres industriels du nord de l'Italie, en Lombardie et Piémont.

Les cours durent deux ans : la première année est consacrée aux études de la chimie générale en insistant spécialement sur les matières qui ont le plus d'importance pour l'industrie tinctoriale.

La seconde année est consacrée aux études de la chimie appliquée au blanchiment, teinture et impression. Dans le cours de chimie analytique, on choisit les sujets ayant une particulière importance dans l'industrie.

Il y a aussi un cours spécial de physique et de mécanique, ainsi qu'une classe de dessin des machines employées dans les industries tinctoriales et du blanchiment. Comme on voit, l'École se spécialise complètement dans son enseignement; elle a toujours en vue la future carrière des jeunes gens. Les deux sections du tissage et de la teinture sont complètement séparées et distinctes l'une de l'autre.

A. Sansone.

Prato di Toscana, mai 1899.

NOUVELLES COULEURS

Gallocyanine brillante (*Durand, Huguenin et Cie*). (Éch. n° 52.)

Cette nouvelle marque de gallocyanine présente certains avantages sur les anciennes marques DH et BS. En particulier, l'impression sur mordant de chrome (acétate) fournit des nuances plus vives et plus bleues, et la solubilité de la gallocyanine brillante permet d'obtenir, par foulardage, des fonds unis se laissant ronger au chlorate-prussiate.

De même que le bleu PBC et les chromocyanines, la nouvelle couleur s'applique au rongeage sur rouge paranitraniline. La résistance au chlore équivaut à celle des chromocyanines.

Phénocyanine R sur rouge paranitraniline. (Éch. n° 54.)

Les différentes marques de phénocyanines V, VS, B, et plus spécialement R, donnent, rongées sur rouge paranitraniline, des bleus intéressants. L'échantillon n° 54 a été préparé avec :

2400 blanc rongeant PN [*Meister*] (Voy. *R. G. M. C.*, **1**, 44);
140 amidon;
160 eau d'adragante;

délayer l'amidon dans le rongeant, ajouter l'adragante, puis :

800 phénocyanine R.

Cuire au bain-marie dans un vase émaillé ou en grès, refroidir, amener à 350° avec eau d'adragante. On imprime, vaporise 8′ au Mather-Platt, lave. Comme pour le bleu PRC (*R. G. M. C.*, p. 174, éch. n° 48) la couleur sort en jaune du vaporisage et se développe en bleu au lavage.

Jaunes dianil G, 3G et R (*Meister*). (Éch. n° 55.)

Les jaunes dianil sont des colorants monoazoïques substantifs qui correspondent probablement au D. R. P. 98761 (primuline ou déhydrothiotoluidine copulée avec une β-dicétone); la marque G donne un jaune un peu plus verdâtre que la chrysophénine; la marque 3G une nuance jaune très verdâtre (auramine; et la marque R enfin un jaune rougeâtre. Le coton se teint en présence du sel marin ou du sulfate de soude. La solidité à l'acide acétique de la marque R est bonne; G et 3G deviennent un peu rougeâtres; l'acide sulfurique 5° B., est sans influence sur la nuance de la marque R; 3G devient plus rougeâtre; G vire à l'orange. L'ammoniaque change peu la nuance de R et 3G; G, au contraire, vire au rouge violacé. Le jaune dianil G résiste mal au lavage; les marques 3G et R y résistent assez bien; quant à la solidité à la lumière, elle est moyenne; la marque R est la moins fugace.

La solidité au lavage et à la lumière de la marque R est augmentée par un traitement ultérieur sur la fibre avec le sulfate de cuivre ou un mélange de sulfate de cuivre et de bichromate. Au point de vue de la nuance, c'est la marque 3G qui présente le plus d'intérêt, bien qu'elle ne puisse pas être comparée, quant à la solidité, aux colorants dérivant de l'acide dinitrodibenzyldisulfonique, tels que la diphénylcitronine ou le jaune distilbène GG, c'est le genre jaune thiazol. La solidité de la marque R est bien supérieure à celle de G et 3G; par suite de sa nuance rougeâtre, elle se prête très bien à la teinture en nuances crème.

Ni la poudre de zinc, ni le sel d'étain ne donnent des enlevages blancs avec ces trois colorants.

Réactions.

	Jaune dianil G.	3G	R
Aspect.	Poudre brun clair.	Poudre jaune sale.	Poudre jaune orangé.
Solubilité.	Assez peu soluble dans l'eau froide, bien à chaud, colorat. jaune brun.	Assez soluble à froid, bien soluble à chaud, coloration jaune.	Assez soluble à froid, bien soluble à chaud, col. jaune orangé.
HCl.	Précipité orangé.	Id.	Id.
NaOH.	Précipité rouge violacé.	Précipité jaune orangé.	Id.
$SnCl^2$ + HCl.	Précipité jaune orangé, se dissout à chaud, l'ac. est coloré en jaune clair.	Précipité jaune orangé, se dissout à chaud, l'acide est coloré en jaune.	Id.
H^2SO^4 conc.	Solution jaune.	Id.	Id.
Addition d'eau	Précipité jaune.	Id.	Id.
Alcool.	Peu soluble, coloration jaune.	Insoluble.	Peu soluble, coloration jaune.

Digitized by Google

VERT NAPHTALINE V ET VERT NAPHTALINE CONCENTRÉ (*Meister*).

(Éch. n° 56.)

Le vert naphtaline V est un colorant de la série du triphénylcarbinol; la marque concentrée dérive du même type chimique et ne se distingue de V que par la concentration (1 : 1,4). La laine se teint en bain acide en présence du sulfate de soude et la nuance obtenue est légèrement plus bleuâtre que celle du vert à l'acide; la solubilité et l'unisson ne laissent rien à désirer, la solidité aux alcalis est bien meilleure que celle du vert à l'acide, la solidité au lavage et à la lumière est à peu près la même; la supériorité sur le vert à l'acide se manifeste encore dans la résistance des nuances au soufrage. La nuance n'est pas modifiée non plus par le bichromate, ce qui permet la teinture du vert naphtaline simultanément avec les colorants pour mordant de chrome.

Le colorant est employé dans la teinture en pièces, aussi bien que pour la teinture des filés devant être soumis à un soufrage subséquent; les combinaisons avec du violet, du jaune, ou du rouge donnent de très jolies nuances.

Le rongeage au sel d'étain ne donne pas de résultat, mais la poudre de zinc donne des enlevages blancs.

Réactions. — Poudre rouge foncé, assez peu soluble à froid, très soluble dans l'eau chaude; NaOH donne un précipité vert foncé; HCl fait virer la solution verte dans l'eau au jaune orangé; HCl + $SnCl^2$ colorent la solution en jaune, sans la décolorer, même à l'ébullition; H^2SO^4 concentré donne une solution jaune orangé, qui devient un peu plus verdâtre par addition d'eau. Peu soluble dans l'alcool, coloration verte.

AZONOIR A L'ACIDE TL EXTRA (*Meister*).

(Éch. n° 57.)

Cette nouvelle marque d'azonoir à l'acide donne à peu près les mêmes nuances que la marque TL concentré; c'est un mélange d'un colorant bleu noir avec du vert, du bleu rougeâtre et de l'orangé et qui teint la laine sur bain acide en présence de sulfate de soude; les teintures sont plus unies si l'on emploie une quantité relativement grande de sulfate, jusqu'à 15 %. La nuance de la marque TL extra est un noir noir très nourri, qui vire au noir verdâtre par la moindre quantité de chrome, de même que le cuivre (appareils en cuivre) donne des nuances très ternes; la maison Meister recommande l'addition du sulfocyanure d'ammonium pour paralyser l'effet funeste du cuivre, et celle d'acide oxalique pour prévenir l'action du chrome; le coton reste blanc dans la teinture à l'azonoir, ce qui le rend très propre à l'article covertcoating. La solidité aux alcalis est bonne, la résistance au foulon est assez bonne. La solidité à la lumière est meilleure que celle des marques L, sans pourtant dépasser la bonne moyenne; au bout de quatre semaines d'exposition, la nuance passe au vert foncé. L'emploi est le même que pour les anciennes marques d'azonoir; un avantage marqué de ce nouveau colorant, c'est que la nuance ne devient pas rougeâtre à la lumière artificielle

Réactions. — Poudre brun rougeâtre, facilement soluble dans l'eau qu'elle colore en noir violet. HCl donne un précipité rouge orangé; NaOH fait virer la solution au brun violet; $SnCl^2$ + HCl réduit lentement à froid et rapidement à chaud; H^2SO^4 concentré donne une solution rouge jaunâtre qui passe au brun jaunâtre par addition d'eau. Peu soluble dans l'alcool, coloration brun verdâtre.

NOIR POUR LAINE NiB (*Bayer*).

(Éch. n° 58.)

Ce colorant, principalement employé pour la teinture de la laine (étoffes pour hommes et filés), a été étudié précédemment (voir *R. G. M. C.*, 1899, p. 125.

REVUE DES JOURNAUX

L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES EN 1898

Par M. A. BUNTROCK (1).

Extrait de la *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, 1899, p. 321.

Colorants azoïques.

En vue de l'application de ces colorants dans l'industrie de la teinture, nous les partagerons en colorants pour laine et en colorants pour coton; cette classification n'est pas scientifique, mais elle n'en sera que plus pratique.

(1) L'auteur s'est abstenu d'indiquer la constitution exacte des colorants correspondant aux brevets que nous allons citer et qui se trouvent déjà dans le commerce; cette publication prématurée ne serait pas dans l'intérêt des différentes fabriques de colorants artificiels, et d'autre part l'homme du métier saura bien de quel colorant nouveau du commerce il s'agit, lorsqu'il connaîtra ces points saillants du brevet correspondant. Il est évident que l'auteur ne cite que les brevets les plus importants et qui, de prime abord, semblent présenter de l'intérêt au point de vue technique; ce résumé suffira pour indiquer la direction générale des recherches et les progrès réalisés par l'emploi de produits nouveaux et par les combinaisons et permutations nouvelles des matières premières qui ont déjà été employées.

a. *Colorants azoïques pour laine.*

Colorants monoazoïques. — D'après le B. F. 265446 (*Bayer*), on obtient des colorants bleus, solides aux acides, aux alcalis et d'une solidité remarquable à la lumière par l'action de l'acide **1.8** aminonaphtol-**3.6**-disulfonique diazoté, sur l'acide phényl-tolyl-xylyl-méthyl-ou éthyl-**1**-naphtylamine-**8**-sulfonique

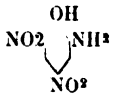
Digitized by Google

en solution acétique; on arrive à des colorants semblables en employant l'acide **1.8**-amino-naphtol-**4**-monosulfonique diazoté.

Cassella et Cie (D. P. 94288) obtiennent, par l'action des acides périaminonaphtolsulfoniques diazotés en général, sur les dérivés monoalcoylés de l'α-naphtylamine, des colorants violets également solides aux acides, aux alcalis et à la lumière. Les combinaisons les plus solubles dérivent des acides périaminonaphtoldisulfoniques, par exemple du composé **1.8.3.6** cité dans le brevet précédent; les colorants préparés à l'aide des acides monosulfoniques sont caractérisés par une grande solidité au lavage.

La même maison (D. P. 95190 et 97284) a obtenu un colorant bleu pur, présentant les mêmes qualités de solidité, en copulant l'acide **1.8** aminonaphtol-**3.6**-disulfonique diazoté avec l'aminonaphtol **1.5** en solution faiblement acétique.

Dans le but d'obtenir des colorants pour laine, se prêtant particulièrement au traitement au bichromate après teinture, les Farbwerke Hœchst préconisent l'emploi de l'acide picramique :



Le B. F. 278116 et le certificat d'addition du 29 juillet 1898 qui s'y rattache ont pour objet la préparation des colorants monoazoïques résultant de l'action de l'acide picramique diazoté sur les acides **1**-naphtol-**4**-sulfonique, **1**-naphtol-**3.6** et **3.8** disulfoniques, **2**-naphtol-**3.6** disulfonique, **1.8** dioxynaphtalène-**4**-sulfonique, **1.8**-aminonaphtol-**4**-sulfonique, **2.8**-dioxynaphtalène et **2.8**-aminonaphtol-**6**-sulfonique, **2.3**-aminonaphtol-**7**-sulfonique, **1.8**- et **2.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfoniques, **1.5**-aminonaphtol-**7**-sulfonique, et enfin **1.8**-amino-naphtol-**4.6**-disulfonique.

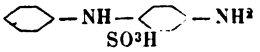
Par un traitement ultérieur des teintures sur laine, par le bichromate, on obtient des nuances foncées, généralement très différentes des nuances directes, mais qui s'en distinguent par une grande solidité au foulon.

D'après le B. F. 272620 (*Cassella*), on arrive à des colorants de même nature, par copulation de l'acide **2.3**-aminonaphtol-**6**-sulfonique diazoté avec les acides naphtol-, naphtylamine-, aminonaphtol- et dioxynaphtalène sulfoniques; par l'action du bichromate sur les teintures directes qui n'ont aucune valeur industrielle, on obtient des nuances allant du brun au noir, solides au foulon et à la lumière.

Colorants disazoïques primaires. — Par l'action de 2 molécules de diazo, identiques ou différentes, sur l'acide **1.8**-aminonaphtol-**4.6**-disulfonique, de préférence en solution acétique, la maison Kalle (B. F. 271070) obtient des colorants nouveaux donnant sur laine des nuances variant du noir verdâtre au noir bleuâtre.

Le **1.8**-aminonaphtol-**4**-sulfonique jouit également de la propriété de pouvoir fixer 2 molécules de diazo; cette propriété a été utilisée par l'Actiengesellschaft (B. F. 272199) pour la préparation des colorants résultant de l'action, sur cet acide, premièrement de l'α-naphtylamine diazotée, ensuite de diazo-dérivés des nitro ou chloraminophénols; les teintures directes traitées au bichromate donnent des nuances noires solides aux alcalis, aux acides et au foulon.

Colorants disazoïques secondaires. — Le brevet américain 605103 (*Bayer*) préconise l'emploi, comme premier terme dans les disazoïques secondaires, de l'acide *p.*-aminodiphénylamine sulfonique



par copulation avec l'α-naphtylamine, diazotage du produit intermédiaire et copulation avec les α-naphtol-α-sulfoniques; on obtient ainsi des colorants noirs d'une très belle nuance.

L'Actiengesellschaft décrit des colorants identiques et semblables dans son B. F. 271609.

A. Ashworth et J. Bürger (E. P. 22677 et 23816[97]) obtiennent des colorants disazoïques noirs, tirant sur mordants, en copulant l'acide β-naphtylaminedisulfonique G diazoté, avec l'α-naphtylamine, diazotant de nouveau pour copuler finalement avec l'acide α-oxynaphtoïque ou β-oxynaphtoïque (p. f. 216°); les colorants renfermant l'acide α-oxynaphtoïque comme dernier terme sont plus solubles que les dérivés β-naphtoïques correspondants.

b. *Colorants azoïques pour coton.*

Colorants monoazoïques. — D'après les indications de la D. P. 96768 (*Bayer*), la solidité aux alcalis, aux acides et à la lumière des colorants substantifs résultant de la copulation de la déhydrothiotoluidine (-sulfonique) diazotée avec l'α-naphtol-**3**-sulfonique, de même que la pureté des nuances rouge bleuâtre des teintures sur coton, est due à la position méta des groupes OH et SO^3H; cette influence de la position méta persiste dans les dérivés chlorés des acides naphtolsulfoniques en question, tels que : **6**-chlor-**1**-naphtol-**3**-sulfonique, **7**-chlor-**1**-naphtol-**3**-sulfonique, **6**-chlor-**1**-naphtol-**3.5**-disulfonique et **8**-chlor-**1**-naphtol-**3.6**-disulfonique, qui sont employés dans le présent brevet.

La copulation des β-dicétones avec ces diazos a été mise à profit dans la D. P. 98761 (*Farbwerke Hœchst*); on copule le dérivé diazoïque de la déhydrothiotoluidine (-xylidine) sulfonique, ou de la primuline avec les dérivés de l'aldéhyde β-cétonique, dans lequel l'hydrogène du groupe aldéhydique a été remplacé par un groupe alcoyl-, alphyl-, alcoyloxy ou anilido, tels que l'éther acétylacétique, l'acétylacétone, etc.; on arrive à des colorants semblables en diazotant les bases correspondantes aux sulfoconjugués cités plus haut, à condition de rendre solubles, par sulfonation ultérieure, les produits résultants.

Colorants disazoïques secondaires. — Les colorants disazoïques secondaires contenant l'α-naphtylamine comme moyen terme et l'acide **2.5**-éthyl-aminonaphtol-**7**-sulfonique comme terme final présentent une certaine affinité pour le coton non mordancé qu'ils teignent en nuances violettes. Ce dérivé alcoylé, employé dans la D. P. 95624 (*Leonhardt*) s'obtient par sulfonation directe de l'éthyl-β-naphtylamine ou mieux encore par sulfonation ultérieure de l'éthyl-β-naphtylamine **5** ou **7** monosulfonique.

L'aminoazobenzène sulfonique diazotée et copulée avec la nitro-*m.*-phénylène diamine et la nitro-*m.*-toluylènediamine, donne des colorants orangés substantifs solides aux alcalis, aux acides et à la lumière (B. F. 268465 et c. d'add. du 6 août 97 [*Bayer*]).

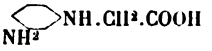
Colorants tétrazoïques. — Par l'action de l'aldéhyde formique sur la tolidine d'après la E. P. 5143[94] ou la D. P. 66737, on obtient un produit basique non cristallisable et peu défini; d'après la D. P. 96101 (*Kinzlberger*), au contraire, on arrive à une nouvelle

Digitized by Google

base bien définie et cristallisable (p. f. 216° C.) en faisant réagir une quantité d'aldéhyde supérieure à 1 molécule sur 1 molécule de tolidine. Cette base tétrazotable est préconisée pour la préparation de colorants directs pour coton.

Les colorants tétrazoïques dérivant de cette base n'ont pas une affinité bien prononcée pour le coton non mordancé.

Les *Farbwerke Hœchst* (D. P. 96857) se servent de la *m*.-aminophénylglycine



dans la préparation des colorants tétrazoïques simples ; en partant de la benzidine, on obtient des colorants rouges; la dianisidine donne des colorants violets, et il est à remarquer que ces colorants sont plus solubles que ceux qui contiennent l'acide aminophényloxamique correspondant.

A l'aide de la *o-o*.-dichlorbenzidine, Oehler (A. P. 594123) prépare des colorants directs pour coton ; d'après ses indications, la benzidine ou la tolidine tétrazotée ne se copulerait pas avec 2 molécules de l'acide β-naphtylaminodisulfonique R, soit qu'on opère en solution acide, soit qu'on ajoute de la soude; la dichlorbenzidine tétrazotée, au contraire, fixe 2 molécules de cet acide en solution acétique pour donner un colorant teignant le coton non mordancé en nuances rouge bleuâtre très pures, remarquablement solides aux acides et au chlore.

Il n'est pas exact qu'il soit impossible de copuler la benzidine (tolidine) tétrazotée, mais non substituée, avec 2 molécules de la β-naphtylamine disulfonique R : la copulation de la deuxième molécule n'est pas très rapide, mais elle ne présente cependant pas de difficultés sérieuses si l'on opère dans des conditions favorables.

A peu près à la même date (E. P. 25725[96]), la dichlorbenzidine fut préconisée pour la préparation de colorants substantifs par Levinstein, mais le brevet en question ne mentionne que les colorants obtenus avec 2 molécules de l'acide α-naphtionique et de l'acide β-naphtylamine-**6**-sulfonique, qui donnent des nuances bien plus solides aux acides que les produits correspondants dérivant de la benzidine non substituée.

A part le rouge de Saint-Denis, il n'y avait jusqu'ici que peu de colorants rouges substantifs qui fussent solides aux acides minéraux; cette qualité particulière de solidité est pour ainsi dire à la mode actuellement, l'épreuve aux acides, employée pour reconnaître les teintures au campêche, ayant été étendue peu à peu à tous les colorants. La solidité aux acides minéraux, jointe à la solidité exceptionnelle au chlore, des colorants à base de dichlorbenzidine cités plus haut, en fait des produits remarquables; malheureusement, la solidité à la lumière laisse beaucoup à désirer.

Dans leur D. P. 79583, Dahl et Cie avaient déjà fait remarquer que le dérivé bisulfitique du nitroso-β-naphtol était capable de se copuler avec les diazos en solution alcaline, ce qui n'a pas lieu pour le nitroso-β-naphtol libre; cette propriété n'ayant été utilisée que pour la préparation de colorants monoazoïques, la même maison propose (D. P. 95758) de former, à l'aide du nitroso-β-naphtol-bisulfite et en solution acétique, des produits intermédiaires avec les bases tétrazotables; ces produits renfermant encore un groupe diazo libre, on pourra les copuler de nouveau avec des dérivés appropriés, pour en former des colorants bruns qui se prêtent à un traitement subséquent aux sels métalliques sur la fibre en donnant des teintures solides.

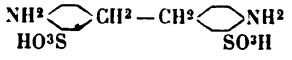
Il est à remarquer que la copulation du dérivé bisulfitique du nitroso-β-naphtol ne peut être réalisée qu'imparfaitement, et les colorants obtenus donnent des nuances assez ternes.

Par suite de l'accumulation de groupes sulfoniques dans la molécule, les colorants résultant de l'action de la benzidine tétrazotée sur 2 molécules de l'acide **1**-naphtol-**3.6.8**-trisulfonique (D. P. 56058 et 58076) n'ont qu'une faible affinité pour le coton; Sandoz et Cie (E. P. 4703[97]) y remédient en remplaçant la deuxième molécule de l'ac. trisulfonique cité par une molécule de β-naphtol, et ils obtiennent de cette façon des colorants violets ou bleus dont la solidité est encore suffisante.

Le **1.8** aminonaphtol-**4**-sulfonique a servi de nouveau à l'*Actiengesellschaft* (D. P. 95341) dans la préparation de colorants bleu verdâtre substantifs, d'après la combinaison suivante :

Dianisidine < N = N — acide β-oxynaphtoïque (p. f. 216°), ou ac. dioxynaphtalène sulfonique S.
N = N — acide **1.8**. aminonaphtol-**4**-sulfon.

Le diaminodibenzyl-disulfonique



qui a été découvert à peu près simultanément par Green et par Ris, par oxydation modérée du paranitrotoluène sulfonique en solution alcaline, a été employé par Bayer (B. F. 275530) dans la préparation de colorants tétrazoïques directs, par copulation de la base tétrazotée avec 2 molécules de nitro-*m*.-phénylènediamine (-toluylènediamine). Ce résultat démontre une fois de plus les qualités précieuses des nitro-*m*.-diamines, étant donné que le diaminodibenzyldisulfonique ne donne pas de colorants directs par copulation avec les produits généralement employés dans ce but. Les colorants cités donnent sur coton des nuances jaune verdâtre solides aux alcalis et aux acides, et leur affinité pour la fibre végétale est très prononcée.

On sait que certains aminonaphtoldisulfoniques peuvent fixer 2 mol. de diazo, par suite de la présence de deux groupes chromogènes convenablement placés par rapport aux groupes sulfoniques; en acétylant ces acides, on obtient des acides naphtacétoldisulfoniques dont le groupe amino est paralysé et qui ne fixent plus qu'une molécule d'un diazo, tout comme les acides naphtolsulfoniques. Cette propriété a été utilisée par la *Soc. pour l'Ind. chim.* (E. P. 12679[98]) en partant des acides **1.8.3.6**-, **1.8.2.4**-, **1.8.4.6**-, **1.5.3.7**-naphtacétoldisulfoniques pour la préparation des colorants tétrazoïques variant du violet au bleu, ainsi que pour les colorants monoazoïques et disazoïques pour laine. D'après les indications du brevet en question, les colorants tétrazoïques formés se distinguent des produits utilisant les acides naphtolsulfoniques, par leur nuance plus pure et plus bleuâtre.

Il est douteux que cette différence de nuance puisse compenser le prix plus élevé des naphtacétoldisulfoniques, qui doivent faire concurrence aux produits brevetés correspondants, dérivant des acides naphtoldisulfoniques mêmes.

A propos des colorants substantifs monoazoïques, nous avons mentionné la copulation des diazo-

Digitized by Google

dérivés du genre primuline avec les β-dicétones : dans leur D. P. 99381, les *Farbwerke Hœchst* partent de bases tétrazotables sulfoconjuguées comme la benzidine-*o*.-monosulfonique et -disulfonique, la benzidinesulfonedisulfonique et l'éthoxybenzidinesulfonique, ou de ces bases elles-mêmes, à condition de sulfoner le colorant résultant (D. P. 100612).

Colorants tétrazoazoïques primaires. — D'après la D. P. 96669 (*Kalle*), on peut mettre à profit la propriété de la **1.3**-naphtylènediamine-**6**-sulfonique de la D.P. 89061 de pouvoir fixer 2 molécules de diazo, dans la préparation de colorants bruns directs qui donnent des laques solides par l'action des sels métalliques après teinture; ces colorants dérivent de la combinaison :

Paradiamine < N=N→acide oxycarboxylique.
N=N→**1.3**. naphtylène diamine-**6**-sulfon.
→N=N amine.

Colorants tétrazoazoïques secondaires. — Le produit intermédiaire suivant :

Paradiamine < N=N→ acide aminonaphtol sulfonique G—N=N→ (I).
N=N→ (II).

jouit, d'après les recherches de Cassella et Cie, de la propriété intéressante de réagir d'abord par le groupe diazo désigné par I, lors de la copulation ultérieure; cette propriété avait été utilisée par cette maison pour préparer des colorants noir noir du type :

Paradiamine < N=N ac. amino G—N=N—ac. amino G.
N=N—*m*.-diamine.

La A. P. 599552 (*J. R. Geigy*) arrive à des colorants isomériques tirant davantage vers le bleu, en copulant le produit intermédiaire en (I), c'est-à-dire en premier lieu, avec une métadiamine, puis en (II), avec l'acide aminonaphtol G.

A. Gerber et Cie (B. F. 270663) proposent l'emploi de l'*o*.-toluidine comme moyen terme dans la préparation des tétrazoïques substantifs dans lesquels cette position avait dû être occupée jusqu'ici par l'α-naphtylamine, les α-naphtylamine-**6** ou **7**-sulfoniques, les aminonaphtolsulfoniques, etc.

D'après le B. F. 267030 de Kullmann et Rapp, il serait possible de copuler la tolidine tétrazotée avec 1 molécule de l'acide α-naphtionique *diazoté lui-même* pour en former le produit intermédiaire

Tolidine < N=N→acide naphtionique—N=N—
N=N—

qui serait capable, à son tour, de fixer 2 nouvelles molécules d'acide α-naphtionique. Cette réaction est très discutable.

La *Soc. pour l'Ind. chim.* (B. F. 274751) obtient, d'après la formule ci-dessous, des colorants trisazoïques directs, que l'on peut rediazoter sur la fibre pour les combiner avec le β-naphtol; on arrive ainsi à des nuances bleues, solides au lavage :

P < N=N—A—N=N—C
N=N—O

P : Benzidine, tolidine, dianisidine, diaminodiphénylamine, éthoxybenzidine, *p*.-aminoacétanilide, *p*.-aminoacet-toluide, *p*.-aminoacetcrésidide, *p*.-aminoacetnaphtalide, **1.4**-aminoacétnaphtalide-**7** ou **2**-sulfonique.

A : **2.8**-aminonaphtol-**6**-sulfonique, **2.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfonique.

C : *p*.-crésidine, *p*.-xylidine, amino-*p*.-chlorotoluène, *o*.-toluidine, α-naphtylamine, α-naphtylamine-β-sulfonique et éther du **1.2**-aminonaphtol, en général une amine à position para libre, susceptible de se diazoter sur la fibre.

O : α-naphtol, β-naphtol, **1**-naphtol **4** ou **5**-sulfonique, **4**-naphtol- **6** ou **7**-sulfonique, **2**-naphtoldisulfoniques, etc., en général un dérivé naphtolique ne contenant pas de groupe aminodiazotable, qui ne modifiera donc pas la nuance développée sur la fibre par le β-naphtol.

On peut préparer ces colorants :

1° Par l'action des diamines tétrazotées, en premier lieu sur le colorant monoazoïque dérivé d'un aminonaphtolsulfonique diazoté et d'une amine comme la crésidine, etc., et en second lieu avec un acide naphtolsulfonique.

2° Par diazotage du produit intermédiaire de la formule générale :

P < N=N—A
N=N—O

et copulation avec les dérivés C.

Les variations sont bien plus nombreuses si l'on part des paradiamines monoacétylées; il est évident que dans ce cas il faudra saponifier l'un des produits intermédiaires.

Enfin, par le certificat d'addition du 8 mars 1898, ce même brevet acquiert des dimensions gigantesques, en permutant encore quelques termes dans la formule générale et en y introduisant des produits C non cités dans le brevet principal; avec un peu de bonne volonté, on pourrait y faire rentrer à peu près tous les tétrazo-azoïques secondaires proposés jusqu'ici.

D'après les indications du A. P. 601033 (*Sandoz*), on obtient des colorants tétrazo-azoïques secondaires en copulant avec 1 molécule d'un aminonaphtolsulfonique le produit intermédiaire qui se forme, en solution alcaline, par l'action d'un tétrazoïque sur le monoazoïque résultant du **2.8**-aminonaphtol **3.6**-disulfonique diazoté sur l'α-naphtylamine, par exemple :

Benzidine < (**2.8**.-aminonaphtol-**3**-**6**-disulfonique—α-naphtylamine).
aminonaphtol sulfonique G.

Colorants polyazoïques. — La maison Geigy (c. d'addition du 5 août 97 au B. F. 250697) emploie les dérivés alcoylés de l'acide aminonaphtolsulfonique G pour la préparation de colorants noirs substantifs d'après la formule :

p.-phénylènediamine < N=N—*m*.-diamine.
N=N— diméthylaminonaphtolsulfonique G.

ou :

p.-phénylènediamine < N=N→*m*.-diamine←N=N—ac. aminosalicylique.
N=N — aminonaphtolsulfon. G
— N=N diméthylaminonaphtol sulfonique G.

Dans le B. F. 269940, Schneider propose l'emploi d'une matière première pour la préparation des colorants polyazoïques; c'est le composé diaminodisazoïque obtenu par la réduction, à l'aide du sulfure de sodium, de la dinitrodiphényldisazorésorcine, qui résulte elle-même de la copulation de la résorcine avec 2 molécules du paranitrodiazobenzène.

On peut admettre comme règle générale que l'affinité pour le coton des colorants polyazoïques

Digitized by Google

diminue lorsque la molécule devient par trop compliquée, ou, ce qui revient au même, le prix des matières premières employées n'est plus en rapport avec l'intensité des teintures obtenues ; nous citerons comme exemple le B. F. 268561 (Durand et Huguenin) qui a pour objet le colorant pentakisazoïque de la constitution suivante :

Dianisidine < N = N — **1.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfonique — N = N.
Dianisidine < N = N → **1**-naphtol-**4**-sulfonique.

Résorcine — N = N >
1-naphtol-**4**-sulfonique — N = N > Dianisidine.

Même objection pour les brevets Claus et Rée (E. P. 4369 et 15377[97]), dans lesquels l'emploi des aminonaphtolsulfoniques est poussé aux dernières limites du possible :

Les colorants polyazoïques du B. F. 275733 et du A. P. 608024 (*Sandoz*), comme par exemple :

Benzidine < (**2.8**-aminonaphtol-**3.6**-disulfon. → *m.*-diamine) ← **1**-naphtylamine-**4**-sulfonique.
Benzidine < ac. salicylique.

donnent sur coton des nuances brunes; par un traitement ultérieur sur la fibre au bichromate et au sulfate de cuivre, on obtient des teintures résistant au savon et à la lumière.

Nous terminerons le chapitre des colorants azoïques proprement dits par le brevet très intéressant de la Société anonyme de Saint-Denis (D. P. 99040), qui a pour objet la préparation de colorants substantifs par condensation de colorants nitroazoïques avec des colorants aminoazoïques.

D'après la D. P. 56456, on peut transformer facilement certains colorants monoazoïques nitrés en colorants azoxy-tétrazoïques correspondants par réduction de ces colorants, en solution alcaline à l'aide de quantités déterminées d'un réducteur, comme l'acide arsénieux, le glucose, la poudre de zinc, etc., d'après l'équation suivante.

$$2(NO^2-R.N=NR^1)+6H=O\left\langle\begin{matrix}N-R.N=N.R^1\\ |\\ N-R.N=N.R^1\end{matrix}\right. +3H^2O$$

Par la condensation, en solution alcaline, des colorants azoïques nitrés avec les aminoazoïques, libres ou acétylés, correspondants, on obtient des colorants *différents* de ceux que l'on obtiendrait par la réduction de 2 molécules du colorant nitroazoïque primitif. Ainsi le colorant

p.-nitraniline → acide naphtoldisulfonique R

donne, par réduction alcaline, un colorant bleu violet, tandis que la condensation de

p.-nitraniline → acide naphtoldisulfonique R.

avec

p.-phénylènediamine → acide naphtol disulfonique R.

produit un colorant bleu pur.

Cette nouvelle méthode rendra possible la préparation de colorants mixtes en condensant le nitroazoïque avec un aminoazoïque différent.

D'après les indications du brevet en question, on condense 1 molécule de l'aminoazoïque avec 2 molécules de nitroazoïque en présence de la soude caustique à 80°.

Colorants safranine-azoïques.

Les produits les plus importants de cette classe sont les monoazoïques résultant de la copulation des safranines diazotées avec le β-naphtol; nous citons comme tels :

Bleu azindon (*Kalle*).
Bleu janus R (*Farbwerke Hœchst*).
Bleu indoine R } (*Badische*).
— — BB }
Bleu indol R (*Actiengesellschaft*).
Bleu naphtindon (*Cassella*).

La préparation de ces monoazoïques, si simple en apparence, présente certaines difficultés, comme le prouvent les nombreux brevets pris dans ce but : D. P. 38310, 61692, 78875, 83312, 85690, 85932, 91721, 92015 et enfin la P. A. L. 3377; les modifications qui ont été apportées depuis à ces procédés sont :

D. P. 95483 (*Bayer*). Pour obtenir directement un produit soluble dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque lors de la copulation de la safranine diazotée avec le β-naphtol.

D. P. 95668 (*Cassella*). On obtient des colorants allant du vert au bleu verdâtre par l'action de la safranine diazotée sur les anilines alcoylées, en ayant soin d'éviter la formation d'acide libre qui pourrait se combiner avec les groupes basiques de ces anilines.

B. F. 270584 (*Farbwerke Hœchst*). Par copulation des safranines dialcoylées asymétriques diazotées avec la β-naphtylamine en solution acide, on réussit à préparer des colorants allant du bleu au vert solubles dans l'eau.

Mentionnons finalement le colorant monoazoïque basique que l'on obtient d'après la D. P. 100800, (*Nietzki*); par réduction du dérivé mononitré de la diacétyl-*p.*-phénylènediamine (-toluylènediamine) il se forme l'éthénylamidine de la triaminoazobenzène asymétrique; le dérivé diazoïque de cette nouvelle base donne, d'après l'inventeur, par copulation avec le β-naphtol, un rouge écarlate basique.

(*A suivre.*)

INDIGO ARTIFICIEL devant le tribunal de commerce de New-York (*Chemiker Zeitung*, 1899, p. 359). — On a terminé, il y a quelque temps, à New-York, devant le Tribunal de commerce, un procès qui attirait depuis plusieurs mois l'attention des fabricants de couleurs et des importateurs. Il s'agissait de savoir si l'indigo artificiel devait être taxé pour les droits d'entrée à 30 % *ad valorem*, ou s'il devait entrer librement. Dans la première alternative, on se basait sur le fait que l'article 580 du tarif des douanes du 24 juillet 1897 comprend dans les produits tarifés à 30 % *ad valorem* les « couleurs moulues, en solution dans l'eau, dans l'huile ou dans un liquide exempt d'huile non désignées ailleurs »; dans la seconde alternative, on se basait sur le fait que l'article 580 désigne « l'indigo », sans autre terme, comme étant exempt. D'après le tarif des douanes du 2 mars 1861, l'indigo est exempt, et la loi du 3 mars 1883, la première qui fut faite après la découverte de Baeyer, plaçait « l'indigo et l'indigo artificiel » sur la liste des produits entrant sans avoir des droits à acquitter; mais l'article 614 du tarif de 1890 parle de nouveau de « l'indigo », sans autre terme, tandis que le tarif de 1894 porte « indigo et extrait de pâte d'indigo tel que carmin » dans les produits exempts. Le paragraphe correspondant du *Dingley Bill* (1897) renfermait dans sa rédaction primitive les mots « indigo tant naturel que produit artificiel », mais le dernier membre de phrase fut biffé plus tard, en sorte que le tarif actuel porte sim-

Digitized by Google

plement le mot « indigo ». Les prétentions du fisc, qui voulait naturellement faire payer le droit de 30 % *ad valorem*, s'appuyaient sur les considérations suivantes : 1° l'expression « indigo » employée à l'article 580 du tarif actuel ne s'applique qu'à l'indigo végétal importé sous la forme de cubes ou de morceaux; 2° le produit au sujet duquel on discute ne constitue pas l'indigo du commerce, car il n'est introduit qu'à l'état de pâte, et il n'est pas connu dans le commerce simplement comme « indigo », mais bien comme « indigo synthétique, artificiel, indigo I, B. A. S. F ou indigo pur; 3° l'expression « indigo » du tarif ne saurait s'appliquer à ce produit qui, d'après les rapports des chimistes du gouvernement, ne renferme ni brun d'indigo, ni gomme d'indigo, ni substances minérales, tandis que ces composés sont des constituants caractéristiques de l'indigo végétal; 4° le fait que le tarif de 1883 a établi, par l'expression « indigo et indigo artificiel », une distinction entre l'indigo végétal et l'indigo dérivé du goudron de houille, provient de ce que la suppression des mots « et indigo artificiel » dans le tarif de 1890, et des mots « tant naturel que produit artificiellement » dans le *Dingley-Tarif* par le Congrès, avait pour but de limiter l'exemption des droits au produit végétal. Quelques-uns des experts consultés à l'occasion de ce procès ont admis que le nouveau produit ne pouvait pas être assimilé à l'indigo retiré des plantes et présenté sous la forme de cubes ou de morceaux, tel que le connaît le commerce, et un ancien chimiste du gouvernement a déclaré que le produit en question n'était pas identique à l'indigo naturel. D'autres experts ont soutenu avec succès la thèse contraire, et finalement le tribunal a admis que le produit fabriqué au moyen du goudron de houille constituait, sans aucun doute, la matière colorante désignée sous le nom d'indigo. Il a relevé avec beaucoup de raison que la prétention du fisc de ne pas admettre le nouveau produit comme exempt, parce qu'il ne renferme pas certaines impuretés, équivaudrait à dire que le Congrès a voulu, en établissant le tarif, introduire une prime pour les impuretés ou les falsifications; ce que l'on ne peut pas admettre. Bref, il résulte de ce jugement que l'indigo artificiel est exempt de droits. R.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 12 avril 1899.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Bourry, Dépierre, Fischesser, G. Forel, Frey, Grandmougin, Grosheintz, Jeanmaire, Keller, Oscar Michel, Oswald, Romann, Oscar Schmerber, H. Schmid, Th. Stricker, E. Trautmann, F. Weber, Weiss, Wild, Freyss; total : vingt et un membres.

Le secrétaire donne communication d'une lettre de M. Bierer-Huguenin qui le charge, au nom de Mme Huguenin, d'annoncer au comité de chimie la mort de M. Ed. Huguenin, enlevé en quelques jours par une pneumonie. M. Huguenin était l'un des chefs de la maison Durand et Huguenin, à Bâle. Le secrétaire exprime, à l'occasion de ce triste événement, les sentiments de regrets qu'inspire au comité cette fin prématurée, et adresse à Mme Huguenin et à sa famille, au nom de tous les membres présents, l'expression de la plus profonde sympathie.

Ch. Schwartz. — *Rectification au procès-verbal.* — La Société a reçu de M. Ch. Schwartz la lettre suivante, dans laquelle l'auteur relève une erreur d'interprétation faite dans son dernier travail :

« Moscou, le 15/27 mars 1899.

« Monsieur le président,

« Permettez que j'appelle votre attention sur une erreur commise dans le rapport sur mon pli N° 940, rapport publié dans le procès-verbal du comité de chimie, séance du 8 mars 1899.

« Le rapporteur a dû mal interpréter le contenu de mon pli, dans lequel il est dit : que la facilité avec laquelle la laque de chrome du rouge brillant au chrome se laisse réserver par des oxydants, permet son emploi à la fabrication de quelques articles intéressants.

« Tandis que le rapporteur dit juste le contraire : « Le rouge brillant au chrome résistant à l'action « des oxydants peut servir comme couleur résis- « tante. »

« Et le rapporteur continue dans ce sens en se basant sur la stabilité de la laque de chrome du rouge vis-à-vis des oxydants, alors qu'au contraire mon pli mentionne des applications du rouge brillant au chrome *réserve* par la couleur au chlorate-prussiate.

« Veuillez, Monsieur le président, faire rectifier ce compte rendu de façon qu'il concorde avec le contenu de mon pli.

« En vous remerciant d'avance de vos bons soins, veuillez recevoir, Monsieur le président, mes salutations empressées. »

« Charles Schwartz. »

Vittorio Flick. — *Contribution à l'étude de la nature chimique de la laine.* — La laine, traitée dans l'obscurité par l'acide nitreux sous forme de nitrite de soude, prend une couleur d'un jaune vif et présente une augmentation d'affinité pour les couleurs basiques, et une diminution pour les colorants acides. Ces nouvelles propriétés se perdent rapidement à la lumière même diffuse, un quart d'heure d'insolation suffit pour la décolorer presque entièrement; mais si la laine, traitée au nitrite, a été mise en contact, avant ou pendant son exposition à la lumière, avec un liquide ou des vapeurs acides, la nuance jaune vif monte à l'orangé et la laine conserve ses nouvelles propriétés tinctoriales.

L'auteur en déduit une application pratique : on imprime un fond, en nitrite de soude épaissi, sur des pièces foulardées au préalable en acide tartrique, et teint ensuite avec un colorant basique; le dessin imprimé en couleur au nitrite se détache en ton foncé.

La laine, modifiée par l'acide nitreux, a encore la propriété de se combiner à certains oxydérivés aromatiques en donnant des composés colorés. Les colorants qui se forment avec la résorcine, l'orcine, le pyrogallol, la phloroglucine et le β-naphtol sont très instables; par un traitement avec des sels métalliques, ils acquièrent une grande solidité.

Pour terminer, l'auteur conclut, d'accord avec M. Prud'homme, que la laine n'est pas diazotée mais nitrosée, et il espère pouvoir apporter de nouvelles preuves à l'appui. — L'examen de ce mémoire est renvoyé à MM. Grandmougin et Bourry.

Cam. Schœn. — *Rapport sur le mémoire au concours*

Digitized by Google

devise : « Immer Vorwärts ». — L'examen de ce travail ne constate aucune application nouvelle à signaler. L'emploi des vapeurs de formaldéhyde, pour provoquer la coagulation des couleurs à la gélatine, est déjà décrit dans le brevet anglais n° 13916, du 5 juin 1897. Le rapporteur propose de déposer cette demande de prix aux archives. — Adopté.

Färber und Wäscher. — Le comité fait droit à la demande de ce journal, concernant l'envoi des procès-verbaux du comité de chimie.

Revue générale de chimie pure et appliquée. — Le comité accorde l'échange, demandé par cette publication, contre le Bulletin.

Acquisitions. — Le comité demande l'achat de l'ouvrage Deite, *Die Seifenfabrikation*, proposé par M. Oswald.

La mise en vente de la bibliothèque de M. Victor Meyer offrirait l'occasion de compléter en partie la publication périodique *Jahresberichte über Fortschritte der Chemie*, dont la Société ne possède que les volumes parus après 1873 ; le comité est d'avis de demander à la Société de chercher à compléter cet ouvrage.

La séance est levée.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ALLEMANDS

MATIÈRES COLORANTES.

Préparation de colorants substantifs jaunes dérivés de l'ac. *p*.-diaminodibenzyldisulfo [*Bayer*] (D. P. 101861, 22 janv. 98-4 févr. 99).

Ces colorants s'obtiennent par copulation du tétrazo de l'ac. *p*.-diaminodibenzyldisulfo avec les nitro-*m*.-phénylène et *m*.-toluylènediamine.

Ex. : On tétrazote 34 k. de la diaminodibenzyldisulfo de la formule :

puis on introduit dans la solution du tétrazo, sous bonne agitation, une solution bouillante de 35 k. de nitro-*m*.-phénylènediamine dans 1500 l. d'eau et 35 k. de HCl, et maintient la temp. du mélange pendant 6 h. à environ 60°. On filtre l'ac. précipité, dissout dans la soude à chaud, et précipite par le sel. On filtre, presse et sèche. Ce colorant teint le coton non mordancé en belles nuances jaunes.

Préparation d'un colorant orange [*Act. Gesel.*] (D. P. 101918, 8 janv. 98-3 févr. 99).

Ce colorant s'obtient par l'action de l'ac. β-oxy-α-naphtoquinonesulfo sur l'ac. phénylhydrazinsulfo et teint la laine en bain acide en nuance orange très foncée.

Ex. : On chauffe pendant 6 h., un mélange de 27,6 k. d'ac. β-oxy-α-naphtoquinonesulfosel de soude dans 840 l. d'eau à 60°, 17,8 k. d'ac. phénylhydrazinsulfo dissous dans 560 l. d'eau et 14 k. d'acétate de soude. Il faut avoir soin d'ajouter la seconde solution dans la première et de terminer par l'addition de l'acétate. Après avoir chauffé pendant 6 h. à 40-45°, on monte à 80° et précipite le colorant par le sel.

Préparation d'un ac. sulfonique du vert de quinizarine [*Bayer*] (D. P. 101919, 12 févr. 98-4 févr. 99).

Ce brevet a pour but la préparation d'ac. sulfoniques de la série de l'anthracène par l'action d'amines primaires sur l'ac. **1.4**-amino-oxyanthraquinonesulfo obtenu suivant les données du brevet allemand 86150.

Ex. : On chauffe à 100-120° C. un mélange de 10 k. de *p*.-aminooxyanthraquinonesulfonate de potasse, 100 k. *p*.-toluidine, 10 k. chlorure de zinc, 8 k. d'ac. borique. La cuite se colore assez rapidement en vert. Lorsque la nuance ne varie plus, on laisse refroidir à 50°, verse la cuite dans HCl étendu, porte à l'ébullition, filtre et lave le colorant à chaud.

Ce colorant teint la laine mordancée ou non en nuances vertes.

Préparation d'un colorant noir pour coton [*Dahl*] (D. P. 101862, 13 mars 98-28 janv. 99).

Ce colorant, soluble dans les sulfures alcalins et qui teint le coton non mordancé en noir, s'obtient par fusion à haute temp. d'un mélange de soufre, de sulfures alcalins et de dinitrodiphénylamine-*m*.-sulfo.

Ex. : On fond dans une marmite en fer 60 k. de sulfure de sodium (Na^2S+9 Aq) et 5 k. d'eau, puis on ajoute, à la temp. de 100°, un mélange de 8 k. de fleur de soufre et 12 k. de dinitrodiphénylamine-*m*.-sulfonate de soude. On chauffe peu à peu le mélange jusqu'à la temp. de 200-220°, et maintient cette temp. jusqu'à dessiccation complète de la cuite. On pulvérise ; la poudre sert directement à la teinture.

Préparation d'un colorant rouge jaunâtre [*Act. Gesel.*] (D. P. 102070, 8 janv. 98-13 févr. 99).

Ce colorant assez puissant s'obtient par action de l'ac. β-oxy-α-naphtoquinonesulfonique sur l'hydrazine de l'aminonaphtoldisulfo H.

Ex. : On dissout l'hydrazine de 32 k. de l'ac. H dans de l'eau et 14 k. d'acétate de soude et introduit cette solution dans une solution de 27,6 k. d'ac. β-oxy-α-naphtoquinonesulfo dans 800 l. d'eau. On chauffe pendant plusieurs heures à 45°, puis monte à 80° et précipite le colorant par le sel. Ce colorant teint la laine en bain acide en nuances rouges à reflet jaunâtre.

Préparation d'un colorant jaune [*Act. Gesel.*] (D. P. 102071, 8 janv. 98-13 févr. 99).

En remplaçant dans le brevet précédent l'ac. β-oxy-α-naphtoquinonesulfo par la nitro-β-oxy-α-naphtoquinone et l'hydrazine de l'ac. H par l'ac. phénylhydrazinesulfo, on obtient un colorant qui teint la laine en jaune.

Préparation d'un colorant noir pour coton dérivé de la dinitraniline [*Meister*] (D. P. 102530, 29 août 97-2 mars 99).

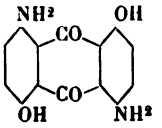
Ce colorant teint le coton non mordancé en présence de sel marin ou de sulfure de sodium ; il s'obtient en chauffant les dinitranilines **1.2.4** ou **1.2.6** avec du soufre et des sulfures alcalins.

Digitized by Google

Ex. : On chauffe, à 150°, un mélange de 18 k. de sulfure de sodium, 7 k. de soufre dans une marmite en fer au bain d'huile. Au bout d'une 1/2 h., lorsque la masse entre en ébullition, on introduit 6 k. de dinitraniline et on continue à chauffer pendant 4 h. à 180°. La cuite durcit; on pulvérise, étend le produit sur des plateaux et chauffe encore pendant 4 h. dans un four à 240°. Le produit ainsi obtenu et pulvérisé peut servir sans autre manipulation à la teinture.

Préparation d'un colorant bleu dérivé de la dibromdinitroanthrarufine [*Bayer*] (D. P. 102532, 15 févr. 98-4 mars 99).

Ce colorant est un dérivé de la diaminoanthrarufine de la formule :



La diaminoanthrarufine n'est pas précisément un colorant par elle-même. Mais en y introduisant un groupe sulfo ou du brome, etc., on obtient un colorant pour laine. Le dérivé aminé s'obtient par réduction du dérivé nitré qui se prépare par remplacement des groupes sulfo par du brome dans l'ac. dinitroanthrarufindisulfo du brevet allemand 96364.

Ex. I. On dissout 10 k. de dinitroanthrarufindisulfonate de sodium dans 1000 lit. d'eau chaude. Dans cette solution on ajoute lentement, à la temp. de 60 à 80°, 8 k. de brome. Au bout de peu de temps on obtient un précipité cristallin de dinitrodibromanthrarufine.

Ex. II. On dissout 5 k. du dérivé bromé dans 500 lit. d'eau chaude avec addition de soude caustique; puis on ajoute une solution de 17 k. de chlorure d'étain dans 100 lit. d'eau et 65 k. de solution de soude caustique. Au bout d'un instant, le produit de réaction se sépare sous forme de flocons bleus. Ce produit teint la laine non mordancée en bain acide en bleu et la laine chromée en bleu vert.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Appareil pour le mercerisage des filés d'origine végétale [*Schiefner*] (D. P. 102017, 17 sept. 97-8 mars 99). Voy. B. F. 271097, *R. G. M. C.*, **1**, 205.

Appareil pour le traitement des filés dans un bain quelconque [*A. Wyser*] (D. P. 102103, 16 déc. 97-4 mars 99). Voy. B. F. 272994, *R. G. M. C.*, **2**, 336.

Procédé de teinture en noir d'aniline en présence d'alcool [*C. Marot et A. Bonnet*] (D. P. 102232, 14 nov. 97-7 mars 99). Voy. B. F. 271703 et add. *R. G. M. C.*, **2**, 20 et 399.

Procédé de teinture à l'aide d'un colorant extrait du péricarpe des fruits du cotonnier [*Stewart*] (D. P. 3 août 97-7 mars 99). Voy. E. P. 25581[96], *R. G. M. C.*, **1**, 400.

Fabrication de papiers peints imitant les gobelins [*Courbet*] (D. P. 102231, 25 juill. 97-9 mars 99).

On avait déjà essayé d'imprimer des couleurs à l'eau ou à la colle sur papier velouté, mais l'effet obtenu différait considérablement du genre gobelin; il en a été de même lorsqu'on remplaça les couleurs citées par les couleurs grasses employées dans la lithographie : le duvet garnissant le papier velouté adhère à la presse lithographique enduite de couleurs grasses et l'effet désiré est obtenu d'une façon très imparfaite. Le meilleur résultat, au point de vue du toucher aussi bien qu'au point de vue du coloris, est obtenu, d'après l'inventeur, en appliquant d'abord sur le papier un mordant ou fixatif approprié, par exemple :

Blanc de plomb	1000 gr.
Vernis ordinaire à base d'huile de lin.	50 —
Siccatif ordinaire	25 —

Par suite de ce traitement, le duvet du papier velouté acquiert une rigidité assez prononcée pour résister aux diverses opérations de l'impression aux couleurs grasses.

Crépage des tissus de laine (1) [*Neunkircher, Druckfabrik-Aktien-Gesellschaft*] (D. P. 101915, 15 févr. 98-14 févr. 99).

On arrivait jusqu'à présent au crépage partiel des tissus de laine en imprimant d'abord une réserve convenable, puis en traitant avec les solutions concentrées de certains acides, comme les acides sulfurique, phosphorique, azotique ou arsénique. Ces procédés n'étaient guère pratiques parce que ces acides concentrés attaquaient la fibre aussi bien que la réserve et, inversement, il était impossible aussi d'imprimer ces acides mêmes. D'après le brevet en question, le rétrécissement de la fibre n'est pas produit par une substance agissant instantanément; le crépage, au contraire, n'a lieu que pendant un vaporisage ultérieur. Parmi les produits se prêtant à ce procédé : bisulfites, sulfocyanures, chlorures d'aluminium, de zinc, de calcium, acides organiques comme l'acide tartrique ou citrique, ou enfin certains dérivés phénoliques comme la résorcine — il n'y a guère que les bisulfites et les sulfocyanures qui donnent des résultats pratiques à tous les points de vue.

Ex. I.	Eau de gomme concentrée	0,5 lit.
	Bisulfite de soude 40° B	1,0 —
	Glycérine	—

On imprime ce mélange en forme de bandes sur le tissu de laine, on vaporise 1/2 heure sous une pression de 0,2 atm., on lave et on sèche.

Ex. II.	Sulfocyanure de potassium	4 kil.
dissous dans		
	Mucilage d'adragante	1 lit.

Imprimer, vaporiser 5 minutes sans pression, laver, sécher. En ajoutant un colorant approprié à la couleur d'impression, les bandes crépées seront colorées; il est évident d'ailleurs qu'on pourra tout aussi bien imprimer d'abord une réserve et faire passer ensuite dans une solution de bisulfite ou du cyanure, l'opération finale restant la même.

Ce procédé est appliqué sur une grande échelle dans l'industrie.

Fabrication de tissus imperméables [*Kipling et Arnold*] (D. P. 101709, 9 avril 97-31 janv. 99).

Ce procédé a pour but le traitement simultané des fibres textiles, et particulièrement de la soie, par l'acétate d'alumine et l'acide tannique. Si l'on mé-

(1) Voy. *Rev. gén. des mat. col.*, **3**, p. 108.

Digitized by Google

lange des quantités équivalentes de ces deux corps, il se forme un précipité insoluble de tannate d'alumine, mais — et c'est là le point saillant — ce précipité ne se produit pas en quantité équivalente, par suite de la mise en liberté d'une certaine quantité d'acide acétique ; en filtrant la liqueur, on obtient une solution limpide renfermant en même temps de l'acétate d'alumine et de l'acide tannique (et de l'acide acétique), solution que l'on peut obtenir aussi soit en dissolvant du tannate d'alumine dans l'acide acétique, soit en mélangeant des solutions très diluées d'acétate d'alumine, d'acide tannique et d'acide acétique. Cette solution se prête particulièrement à rendre la soie imperméable, tout en ne changeant rien à l'aspect et au toucher caractéristique de cette fibre. Le traitement à l'acétate d'alumine seul ne produit qu'une insensibilité assez passagère à l'eau et à l'humidité et il est à remarquer d'ailleurs que l'on n'arrive pas au même résultat par deux traitements successifs à l'acétate et à l'acide tannique ; dans ce cas, il se déposera toujours du tannate d'alumine sur la fibre, tandis que, d'après le procédé en question, la fibre tout entière est imprégnée par les composés employés, qui y seront fixés solidement ; de plus, on pourra constater que la soie absorbe une quantité plus grande d'ac. tannique en présence d'un sel d'alumine que si elle était traitée par une solution, même bien concentrée, d'ac. tannique.

On mélange :

180 à 300 gr. de sulfate d'alumine dissous ;
et 240 gr. d'acétate de plomb dissous,

on sépare le liquide du sulfate de plomb formé, puis on ajoute :

15 gr. d'acide tannique pur.

Le tannate insoluble qui se forme entraîne en même temps les impuretés (sels de fer) contenues dans le liquide ; on filtre et on se sert de la solution limpide ainsi obtenue pour imprégner la fibre ; finalement on sèche. (Voy. aussi *R. G. M. C.*, **2**, 88.)

Production de teintes multicolores arc-en-ciel sur tissus [*Teinturerie de Zurich*] (D. P. 102659, 18 févr. 98-15 avr. 99).

Pour produire sur tissus une série de bandes parallèles, multicolores, empiétant les unes sur les autres pour former des teintes arc-en-ciel, on peut avoir recours à l'impression au rouleau, mais ce procédé est compliqué et coûteux et de plus la transition d'une couleur à l'autre sera toujours plus ou moins accentuée. On y arrive d'une façon plus simple et plus parfaite, d'après ce brevet, en dirigeant perpendiculairement sur le tissu en mouvement une série de jets de vapeur parallèles, pulvérisant les colorants dissous, qui se déposent ainsi sur l'étoffe en forme de rosée. La vapeur sert en même temps à aspirer les liquides de teinture contenus dans les différents réservoirs et, les sections circulaires des cônes de projection empiétant les unes sur les autres, il en résulte, par suite du déplacement uniforme de la pièce à teindre, des bandes parallèles diversement colorées dans lesquelles le passage d'une nuance à l'autre est graduel comme dans l'arc-en-ciel ou dans le spectre. En animant l'ensemble des tubes de projection d'un mouvement de va-et-vient, on peut obtenir des teintes ondulées.

Procédé très intéressant ; pourtant, les colorants ne doivent pas être fixés bien solidement et l'article en question ne conviendrait guère qu'au genre décoratif.

Procédé pour rendre les tissus imperméables et ininflammables [*F. Dopp*] (D. P. 102314, 21 nov. 97-13 mars 99).

Les tissus sont recouverts d'un enduit de glycérine et d'amiante ou de graphite pulvérisés et intimement mélangés.

Mercerisage du coton en écheveaux [*Kleinewefers fils*] (D. P. 102672, 27 sept. 96-10 mars 99). Voy. *R. G. M. C.* **2**, p. 221 ; **3**, p. 67.

Procédé de teinture du noir au campêche à l'aide de l'oxalate ferrique et de l'oxalate de cuivre [*Buch et Landauer*] (D. P. 102313, 19 mai 97-14 mars 99).

Dans la teinture de la laine en noir au campêche en présence des sulfates de fer et de cuivre et de l'acide oxalique, il se produit toujours un précipité cristallin jaune d'oxalate ferreux insoluble même à l'ébullition ; ce dépôt exige le renouvellement fréquent du bain de teinture et, de plus, les teintures obtenues déchargent souvent au frottement. Si, au contraire, on se sert, comme mordant, d'un mélange d'oxalate ferrique et d'oxalate de cuivre, il ne se forme pas de précipité, parce que le composé ferrique est soluble dans l'eau, et parce qu'il jouit en outre de la propriété de dissoudre les composés insolubles ferreux ou cupreux qui pourraient se former durant l'opération. Il est avantageux d'employer un mélange de deux parties d'oxalate ferrique pour une partie d'oxalate de cuivre. Par exemple, pour la teinture en noir de 100 k. de laine, on ajoute au bain de teinture en ébullition 6 k. d'oxalate mixte de cuivre et de fer et 10 k. d'extrait de bois de campêche, puis on teint 1 heure au bouillon.

Impression de dessins colorés, partiellement effacés, sur fond couleur, noir ou foncé [*Silver Spring bleaching et dyeing Comp.*] (D. P. 103042, 15 févr. 98-13 avr. 99).

On foularde par exemple le tissu dans un bain pour noir d'aniline, puis on sèche et on imprime un dessin qui réserve le noir ; en développant, on obtient des dessins blancs sur fond noir. On surimprime ensuite des dessins colorés dont les contours ne coïncident pas avec les dessins blancs, puis on vaporise. Il s'ensuit que l'on obtiendra des dessins colorés tronqués par l'intersection du fond noir ou foncé. Les effets obtenus sont encore plus variés si l'on surimprime en plusieurs couleurs ou si la couleur primitive est colorée elle-même.

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

MINÉRAUX. — **Manufacture du sulfate de cuivre** [*Lagache*] (E. P. 11633, 23 mai 98-21 janv. 99).

Perfectionn. à la production du bioxyde de baryum [*Soc. Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas*] (E. P. 19470, 13 sept.-17 déc. 98). Voy. B. F. 283349, *R. G. M. C.*, **3**, 181.

Procédé de préparation d'oxyde et de sulfure de baryum [*Bradley*] (E. P. 26060, 9 déc. 98-4 mars 99).

Perfectionn. à la fabrication de l'ac. sulfurique [*Sébillot*] (E. P. 21616, 14 oct. 98-7 janv. 99).

Perfectionn. aux appareils à concentrer l'ac.

Digitized by Google

sulfurique et autres liquides par évaporation [*Gutmann*] (E. P. 16220, 26 juill.-14 janv. 99).

Préparation de polysulfates et leur emploi [*Uebel et Chemische Fabrik Rhenania*] (E. P. 27240, 24 déc. 98-4 mars 99).

On dissout 100 k. bisulfate de sodium dans 105 k. ac. sulfurique à 60 % et vaporise l'eau à 260°. Le produit obtenu $NaH^3(SO^4)^2$ (p. f. 95°) sert avec avantage comme substitut de l'ac. sulfurique ordinaire dans la préparation des ac. nitrique et acétique ou comme éthérifiant. Par ex., chauffé avec le salpêtre, il donne un acide titrant en moyenne 95 % NO^3H.

Perfectionn. à la production de la céruse [*Bailey, Hey*] (E. P. 7877, 2 avr.-11 févr. 98).

Appareil pour la concentration de l'ac. sulfurique [*S. Dreyfus et Clayton Aniline C°*] (E. P. 11544, 23 mai 98-25 mars 99).

Appareil pour la production de l'ozone par l'action des décharges électriques sur l'oxygène ou l'air dilatés [*Lacroix*] (E. P. 3172, 8 févr.-17 déc. 98).

Préparation électrolytique des bichromates alcalins [*Heibling*] (E. P. 4624, 24 févr.-21 janv. 98).

ORGANIQUES. — **Préparation d'ac. et d'éthers cyanhydriques par l'action des acides gras sur le phospham** [*Vidal*] (E. P. 4227, 19 fév. 98-19 févr. 99).

Production de l'éthylène [*Atterbury, Macalpine, Alcool Syndicate Ld*] (E. P. 2961, 5 févr.-17 déc. 99).

On obtient l'éthylène par réduction (au moyen de Zn et sol. Na^2CO^3) d'un composé formé par l'action de l'acétylène sur de l'oxyde de cuivre précipité.

Perfectionn. à la préparation d'alcools [*des mêmes*] (E. P. 1208, 15 janv. 98-14 janv. 99).

On fait passer soit de l'acétylène seul, soit un mélange : $C^2H^2 + H^2$ dans $H^2SO^4 + H^2O$ jusqu'à saturation ; on dilue et distille. On recueille dans le premier cas de l'alcool vinylique et dans le second de l'alcool éthylique.

Conversion de la cellulose en dextrine, glucose et alcool pur [*Basset*] (E. P. 24013, 15 nov. 98-4 févr. 99). Voy. B. F. 278061 et add., *R. G. M. C.*, **3**, 152.

Appareil pour la production directe d'alcool éthylique pur au moyen des masses fermentées [*Gence, Ragon et Droulers*] (E. P. 16667, 30 juill. 98-14 janvier 99).

Préparation de produits pharmaceutiques par l'action de la chloracétamide sur les phénols et les ac. carboxylés [*Actiengesellschaft*] (E. P. 12676, 6 juin 98-1er avril 99).

On fait réagir la chloracétamide sur les sels alcalins des phénols, des acides aromatiques carboxylés et leurs dérivés. On emploie généralement les solutions alcooliques des sels de potasse et effectue la réaction à l'ébullition :

$$C^6H^5.OK + Cl.CH^2.CO.NH^2 = KCl + C^6H^5.O.CH^2.CO.NH^2$$

$$C^6H^4.OH + Cl.CH^2.CO.NH^2 = KCl + C^6H^4(OH).COO.CH^2.CONH^2$$

COOK

A la place du phénol et de l'ac. salicylique des deux équations précédentes, on peut employer : naphtols, nitrophénol, tribromophénol, acétyl-*p*.-amido-phénol, ac. nitrobenzoïques, etc.

Préparation d'ac. toluèneorthosulfonique paroxydation de l'orthothiocrésol au moyen d'ac. nitrique concentré [*Hauff*] (E. P. 11077, 14 mai 98-1er avril 99).

L'ac. nitrique présenterait sur le permanganate de potasse divers avantages (Voy. E. P. 10810[97]) : l'excès d'ac. peut se récupérer par distillation ; les vapeurs nitreuses formées se transforment facilement en ac. nitrique.

L'oxydation s'effectue dans un vase en terre où arrive en filets minces l'ac. nitrique (20 k. d'ac. 95 %) et l'orthothiocrésol (12 k.) ; le vase contient à l'origine 3 k. d'ac. nitrique 60 % et 2 k. d'ac. 95 %

$$C^6H^4.(CH^3)SH + 2NO^3H = C^6H^4(CH^3).SO^3H + H^2O + 2NO$$

l'ac. nitrique en excès est chassé à 110° et l'on verse le produit dans l'eau et filtre la solution pour séparer des produits secondaires comme le disulfure

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 & CH^3 \\ S & - S \end{matrix} > C^6H^4$$

enfin on neutralise avec Na^2CO^3, puis évapore à sec.

Préparation d'un produit pharmaceutique par l'action de l'hydrate de chloral sur le tannin en sol. ac. [*Bayer*] (E. P. 2882, 4 févr.-31 déc. 98).

Nouveau procédé de préparation d'hydroxyhydroquinones et dérivés triacétylés [*Bayer*] (E. P. 10590, 9 mai 98-11 mars 99).

Par l'action de l'anhydride acétique sur les quinones en présence d'agents déshydratants comme les ac. sulfurique et phosphorique, on obtient des triacétates d'hydroxyhydroquinones que l'on peut facilement saponifier.

Ex. I. On introduit 15 k. de benzoquinone dans un mélange de 45 k. d'ac. acétique anhydre et d'environ 1 l. d'ac. sulfurique concentré, à une température inférieure à 50°. Le triacétate d'hydroxyhydroquinone se forme d'après l'équation :

$$C^6H^4O^2 + 2 \begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix} > O = CH^3.COOH + C^6H^3 < \begin{matrix} O.COCH^3 \\ O.COCH^3 \\ O.COCH^3 \end{matrix}$$

le produit est versé dans de l'eau et le nouveau composé se sépare sous forme d'une huile qui cristallise (p. f. 96,5-97°) et distille à 300° sans décomposition.

Saponifié au moyen d'ac. chlorhydrique, on obtient l'hydroxyhydroquinone (p. f. 140°,5).

La β-naphtoquinone donne de la même façon le $\alpha_1\ \beta_1\ \alpha_2$ trioxynaphtalène.

Perfectionn. à la production et à la préparation de mélanges des alcools et des éthers orthochloro et d'orthonitrobenzyliques [*Kalle*] (E. P. 11259, 17 mai 98-25 mars 99).

L'action du chlore (120-180°) sur l'orthonitrotoluène fournit un mélange de chlorure d'*o*.-nitro et d'*o*.-chlorobenzyle. Pour les séparer et isoler l'excès de nitrotoluène, on les transforme en éthers d'ac. organiques ou inorganiques (ac. acétique, oxalique, benzoïque, phtalique, thiosulfureux, thiocyanique) ;

Digitized by Google

si les éthers sont solubles dans l'eau, il suffit de séparer le nitrotoluène de la sol. aqueuse. On peut séparer le nitrotoluène des éthers insolubles par distillation à la vapeur d'eau.

On peut aussi transformer les éthers en alcools, puis séparer ceux-ci du nitrotoluène; par ex. au moyen d'ac. sulfurique à 60° B., qui dissout les alcools benzyliques *o*.-chloré et *o*.-nitré sans avoir d'action sensible sur l'*o*.-nitrotoluène.

Ex. 600 k. contenant 40 °/₀ de dérivés du chlorure de benzyle, 800 l. d'alcool dilué, 250 k. d'acétate de sodium cristallisé, 90 k. Na^2CO^3, sont chauffés au réfrigérant ascendant jusqu'à saponification des acétates de benzyle d'abord formés. On distille l'alcool, puis fait passer dans la masse un courant de vapeur d'eau.

Le résidu contient de l'alcool orthonitrobenzylique que l'on sépare et purifie par cristallisation dans l'eau chaude.

Les portions qui distillent au commencement sont séparées; elles renferment surtout de l'*o*.-nitrotoluène.

Les portions qui distillent ensuite donnent par refroidissement l'alcool orthochlorobenzylique cristallisé.

Ces alcools *o*.-chloro et nitrobenzyliques servent à préparer les aldéhydes correspondants.

Préparation de produits pharmaceutiques dits alginates, extraits des algues [*Stanford*] (E. P. 8075, 5 avril 98-4 févr. 99).

Production d'albumens neutres par l'action des bicarbonates sur les corps albumineux acides [*Maemecke*] (E. P. 15719, 18 juill. 98-18 févr. 99).

Manufacture d'ac. oxyméthylèneuriques par l'action de l'aldéhyde formique sur l'ac. urique ou les ac. uriques alcoylés [*Bœhringer*] (E. P. 20447, 27 sept.-17 déc. 98).

Préparations de l'iodoforme au moyen d'ozone [*Otto*] (E. P. 16122, 23 juill. 98-11 févr. 99).

On fait passer un courant d'ozone dans le mélange suivant, chauffé à 50° C. :

100 k. eau, 300 k. alcool méthylique, 10 k. Na^2CO^3, 45 k. I.

Préparation de substances albumineuses (albumoses, etc.) et dérivés halogénés [*Gans*] (E. P. 7097, 23 mars 98-4 mars 99).

Préparation de matières albumineuses solubles non coagulables [*Classen*] (E. P. 5965, 11 mars 98-18 févr. 99).

Procédé de production des albumoses par l'action des sol. d'ac. inorganiques sur les matières albumineuses [*Bayer*] (E. P. 3391, 10 févr.-17 déc. 98).

Préparation d'ichtyolsulfonates insipides [*Helmers*] (E. P. 5004, 1er mars 98-1er mars 99).

On extrait les substances à saveur désagréable au moyen d'alcool, on les décompose en chauffant à 130-140°.

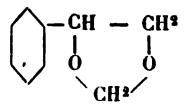
Perfectionn. à la production de l'acétone [*Hurter et United Alkali Co*] (E. P. 2816, 3 févr.-17 déc. 98).

On fait passer les vapeurs d'ac. acétique sur des substances poreuses imprégnées de $CaCO^3$ ou $BaCO^3$, et chauffées à environ 500° C.

$$2C^2H^4O^2 = C^3H^6O + H^2O + CO^2.$$

Préparation de parfums à odeur de jasmin [*Verley*] (E. P. 4779, 26 févr. 98-4 févr. 99).

Ex. : On chauffe au b.-m., 50 gr. phénylglycol, 300 gr. H^2O, 125 gr. H^2SO^4, 100 gr. aldéhyde formique. On extrait le produit à l'éther et distille dans le vide. Le produit de composition :



possède l'odeur du jasmin.

En employant l'aldéhyde ordinaire, on obtient l'homologue supérieur du composé précédent.

Perfectionn. à la manufacture de la saccharine [*Hauff*] (E. P. 3680, 14 févr. 98-15 janv. 99).

Contrairement à ce que Fahlberg et List avancent (D. P. 35211), la saccharine se formerait en quantité presque théorique (80-90 °/₀ de la théorie) lorsqu'on oxyde la solution de l'amide dans la soude ou la potasse caustique et sans neutraliser l'alcali formé pendant l'oxydation (par décomposition du permanganate de potasse).

Ex. : 30 k. de l'amide $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ SO^2NH^2 \end{cases}$ sont dissous dans 900 l. d'eau et 22 k. de soude caustique (40 °/₀ NaOH); on chauffe à 70°, et introduit lentement la sol. de 77 k. de permanganate de potasse dans 600 l. d'eau. On obtient 26-28 k. de saccharine que l'on isole comme d'ordinaire.

L'auteur attribue les meilleurs rendements à la formation de $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ SO^2NHNa \end{cases}$; l'atome de sodium protégerait le groupe NH^2 et préviendrait son dédoublement comme cela a lieu en sol. neutre.

Traitement de la gélatine pour imiter diverses substances [*Mac-Farlane-Stanbury*] (E. P. 3678, 14 févr.-10 déc. 98).

Parmi de nombreuses applications qui toutes reposent sur l'insolubilisation de la gélatine au moyen de la formaldéhyde, les auteurs mentionnent l'emploi de cette substance pour recouvrir les tissus et les rendre imperméables.

Préparation de paraxanthine et produits intermédiaires [*Dichlorocaféine* **3 : 8** et *Cloroparaxanthine* **8**] [*Boehringer* et *Sœhne*] (E. P. 26261, 12 déc. 98-11 févr. 99).

Production de cinnamylmétacrésol [*Kalle*] (E. P. 9713, 29 avril 98-25 févr. 99).

Le cinnamylmétacrésol, qui jouirait de propriétés thérapeutiques importantes, s'obtient par l'action de l'ac. cinnamique (35 gr.) sur le métacrésol (25 gr.) au sein du toluène (180-300 gr.) en présence d'oxychlorure de phosphore (20-25 gr.) à 110-120°; pur, il fond à 65° (Voy. B. F. 277854).

Fabrication d'aminobenzylidèneaniline *o* et *p*, de leurs homologues et dérivés sulfonés et des aminobenzaldéhydes correspondantes [*Meister*] (E. P. 10516, 7 mai 98-4 mars 99).

Le sulfure ou le polysulfure de sodium transforme

Digitized by Google

les solutions alcooliques ou aqueuses des nitrobenzylanilines simples ou sulfonées en dérivés benzylidéniques correspondants, à peu près suivant l'équation :

$$2(NO^2.C^6H^4.CH^2.NH.C^6H^5) + Na^2S = Na^2SO^4 + 2(NH^2.C^6H^4.CH = N.C^6H^5)$$

Ex. I : A 144 gr. *p.*-nitrobenzylaniline dissous dans 400 gr. d'alcool, on ajoute la sol. de 120 gr. de sulfure de sodium ($Na^2S + 9H^2O$) et 32 gr. de S dans 100 c.c. d'eau. On maintient à l'ébullition 2-3 h., distille l'alcool et lave à l'eau le résidu huileux jaune rougeâtre de *p.*-aminobenzylidèneaniline.

Ex. II : On chauffe 4 à 5 h. au b.-m., la sol. de 230 gr. *p.*-nitrobenzylsulfanilate de sodium dans 1 l. d'eau, additionnée de 250 gr. de sulfure de sodium et 65 gr. de S dissous dans 200 c.c. d'eau. Le *p.*-aminobenzylidènesulfonate de sodium se sépare de la sol. filtrée en cristaux jaunes.

Pour préparer la *p.*-aminobenzaldéhyde non polymérisée, on décompose l'aminobenzylidèneaniline par addition de bisulfite en sol. aqueuse, l'aniline est séparée à la vapeur d'eau et de la sol. filtrée on isole la *p.*-aminobenzaldéhyde non polymérisée en chauffant avec un excès d'alcali libre ou carbonaté. L'aldéhyde se sépare en huile jaune qui se solidifie rapidement.

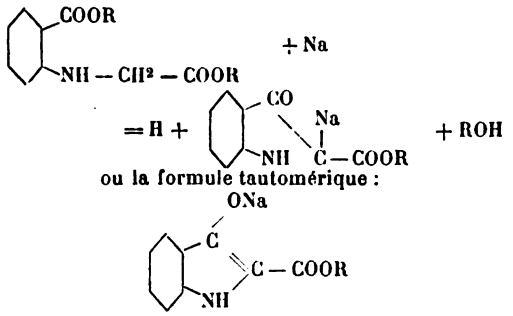
Pour préparer l'*o.*-aminobenzaldéhyde, on utilise sa propriété d'être volatile avec la vapeur d'eau ; il suffit de décomposer l'ac. ortho-aminobenzylidènesulfanilique ou ses sels préparés comme les composés para par un courant de vapeur d'eau. L'aldéhyde se sépare du distillat d'après la méthode de Friedlander et Gœhring (*Ber.*, **15**, 2572, et **17**, 456).

Ce brevet semble inspiré par la réaction du polysulfure de sodium sur le paranitrotoluène (et dérivés chloré et sulfoné) qui donne naissance à la p.-aminobenzaldéhyde (ou dérivés) et qui fait l'objet d'un brevet de la maison Geigy.

Production de composés indoxyliques et produits intermédiaires [*Bayer*] (E. P. 6211, 14 mars 98-18 févr. 99). Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 398, B. F. 276199.

Préparation des éthers de l'acide indoxylcarboxylique [*Meister*] (E. P. 9690, 27 avril 98-4 mars 99).

Ces produits se préparent par l'action du sodium sur les éthers de l'ac. phénylglycine orthocarboxylé :



Ex. III : 25 gr. de l'éther diéthylique de l'ac. phénylglycine *o.*-carboxylique (p. f. 72-73°) sont dissous dans 100 gr. de benzène bouillant et l'on introduit 2,5 gr. de Na et quelques gouttes d'alcool pour amorcer la réaction. Quand tout le sodium a disparu, on agite avec un acide dilué et sépare la couche de benzène. On chasse ce dernier par distillation et le résidu, d'abord huileux puis cristallin, est constitué par l'éther de l'ac. indoxylcarboxylique préparé par A. Bayer (*Ber.*, **14**, 1744).

Préparation des homologues du gaïacol et du guaéthol [*Kalle*] (E. P. 10434, 6 mai 98-11 mars 99).

Comme dans les brevets précédents (E. P. 7233[97], Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 172), on décompose les diazoïques des éthers méthylique et éthylique des aminocrésols ($CH^3:OCH^3:NH^2$; **1:3:4** et **1:4:3**) en les introduisant dans de l'ac. sulfurique dilué (35 %) à une température d'au moins 135° C.

Voy. B. F. 278013.

Préparation du β-ionone et dérivés de l'ionone et du pseudoionone [*Tiemann*] (E. P. 9165, 20 avril 98-11 mars 99).

Revendications : 1. Fabrication de sel éthylique de l'ac. pseudoionone carboxylique en chauffant au b.-m. : citral, acétoacétate d'éthyle, acide acétique, anhydride acétique, acétate de sodium anhydre, et fractionnant à la vapeur d'eau. — 2. Fabrication du sel éthylique de l'ac. ionone carboxylique en traitant le composé préparé en 1 par l'ac. sulfurique conc. entre 2° et 7°). — 3. Fabrication d'acide iononecarboxylique en saponifiant le produit obtenu en 2. — 4. Préparation du β-ionone (isoionone) en éliminant CO^2 dans l'ac. iononecarboxylé et isolant du produit huileux formé le β-ionone d'après E. P. 29719[97]. — 5. Les produits préparés sous 1, 2, 3, 4.

Voy. B. F. 229683.

Fabrication d'ac. ortho et para nitrobenzylaniline sulfonique [*Meister*] (E. P. 1103, 13 mai 98-18 mars 99).

Ces composés, identiques à ceux que l'on obtient par l'action des ac. anilinesulfoniques sur les chlorures de nitrobenzyle (E. P. 15890[96], Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 325) se prépareraient avantageusement par sulfonation (avec ac. fumant) des nitrobenzylanilines (E. P. 22041[96]). Voy. *R. G. M. C.*, **1**, 288.

Oxydés suivant E. P. 10689[96] (*R. G. M. C.*, **1**, 158), ils donnent les nitrobenzaldéhydes.

Conversion des ac. dialcoylaminobenzoylbenzoïques et oxydialcoylaminobenzoylbenzoïques en dérivés de l'anthracène [*Poirier, Haller et Guyot*] (E. P. 10315, 5 mai 98-25 févr. 99).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Préparation de colorants monoazoïques dérivés de l'ac. picramique** [*Meister*] (E. P. 11437, 19 mai 98 18 mars 99).

Ces colorants, qui teignent la laine sur b. ac. en nuances foncées, qui, par chromage, deviennent très solides au lavage, au savonnage et au foulon, se préparent en copulant à la manière ordinaire le diazoïque de l'ac. picramique avec les naphtols, les oxy et aminonaphtols sulfonés.

Le brevet revendique les matières colorantes obtenues avec : l'ac. naphtolsulfo **1 : 4** ; les naphtoldisulfo **2 : 3 : 6**, **1 : 3 : 6**, **1 : 3 : 8** ; les dioxynaphtalènemonosulfo **1 : 8 : 4** et **2 : 8 : 6** ; les aminonaphtolmonosulfo **2 : 8 : 6**, **2 : 3 : 7**, **1 : 8 : 4** ; et enfin les ac. amidonaphtoldisulfoniques **1 : 8 : 3 : 6** et **2 : 8 : 3 : 6**. Voy. B. F. 278116 et additions et, pour la teinture de ces couleurs, voy. B. F. 280329 (*R. G. M. C.*, **3**, 98).

Digitized by Google

Manufacture d'aldéhydes azoxy et azoïques et matières colorantes dérivées (*Green, Wahl et Clayton Aniline*) [E. P. 6760, 19 mars 98-11 févr. 99].

Les colorants de la E. P. 12922[96] (*R. G. M. C.*, **1**, 159) se dédoublent par hydrolyse (acides dilués, ac. nitreux) en dihydrothiotoluidine sulfonée (ou son diazoïque) et en un mélange d'aldéhydes : *a*) aldéhydes azoxy ou azoïques colorés de la série du stilbène, et *b*) en aldéhydes azoxy ou azoïques incolores de la série du benzène. Les premiers sont des mat. col. teignant le coton sans mordant (jaune à orangé) et peuvent se développer sur la fibre avec la phénylhydrazine.

Les produits *b* ne sont absorbés que par la laine en b. ac. et ont pour composition :

$$C^6H^3.(CHO)(SO^3H).N^2[O].C^6H^3(SO^3H)(CHO).$$

Les deux séries d'aldéhydes peuvent se séparer par précipitation fractionnée avec le sel ou par cristallisation dans l'alcool. Elles sont capables de donner par condensation avec les amines aromatiques secondaires et tertiaires, des leucodérivés de mat. col. vertes du triphénylméthane solides aux alcalis.

Le mélange d'aldéhydes s'obtient encore par l'action, sur le paranitrotoluène orthosulfoné : des alcalis caustiques dilués à température modérée, des sol. bouillantes de carbonates alcalins et même par l'action de l'eau sous pression à 140-160° sur le *p.*-nitrotoluène sulfonate de sodium.

Les azoxy ou azobenzaldéhydes sulfonées (série *b*) s'obtiennent encore : 1° d'après E. P. 1431[98] (*R. G. M. C.*, **3**, 147); 2° par réduction alcaline de l'*o.*-sulfo *p.*-nitrobenzaldéhyde; 3° par oxydation alcaline de l'*o.*-sulfo *p.*-aminobenzaldéhyde; 4° par oxydation du diaminostilbènedisulfoné avec le permanganate en sol. diluées et à froid.

Ex. III : On dissout 100 k. de *p.*-nitrotoluènesulfonate de sodium dans 500 l. d'eau, ajoute 10 k. de Na^2CO^3 et maintient à l'ébullition 18-24 h. jusqu'à ce que la formation d'aldéhyde (titrée avec une sol. de phénylhydrazine) soit maximum. On neutralise le liquide avec un acide et le verse dans 3000 l. de sol. de sel à 10 °/₀; la mat. col. (aldéhydes série *a*) est ainsi précipitée et peut se séparer de la solution qui contient les aldéhydes de la série du benzène. La mat. col. teint directement le coton en jaune orangé.

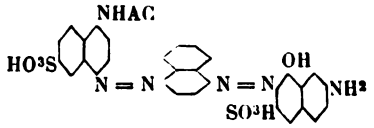
Préparation d'ac. diaminonaphtalènesulfoniques et mat. col. disazoïques dérivées [*Herz et Levinstein*] (E. P. 12119, 28 mai 98-25 févr. 99).

Les ac. $\alpha^1\alpha^2$ naphtylènediamine β^3 (et β^4) sulfoniques dont il s'agit se produisent par réduction (Fe et ac. acétique) des monoazoïques formés par copulation des diazoïques (diazobenzène) aux ac. α-naphtylamine β^3 (ou β^4) sulfoniques (acides de Clève) ou à leur mélange. Ces naphtylènediaminesulfoniques (50 k.) se transforment facilement en dérivé *mono*-acétylé par ébullition (20-25 h.) avec de l'ac. acétique (50 k. ac. à 65 °/₀) en présence d'acétate de sodium cristallisé (30 k. $C^2H^3O^2Na + 3H^2O$). Le dérivé acétylé s'obtient aussi par réduction des dérivés acétylés des composés azoïques obtenus avec les naphtylaminesulfonées de Clève.

Le monoacétylnaphtylènediamine sulfonique est le point de départ d'une série de mat. col. de couleur foncée qui se préparent en combinant son dérivé monoazoïque avec les composés aminés qui fournissent des produits rediazotables (*p.*-xylidine, monoacétyl et oxalyl métaphénylène et toluylènediamine, éthers de l'aminocrésol [$CH^3.NH^2.OC^2H^5$: 1. 2. 4], α-naphtylamine et dérivés sulfonés β^2 ou β^4, aminonaphtoléther, et ac. aminonaphtolsulfonique γ). Les mat. col. acétylaminoazoïques ainsi formées sont diazotées et copulées avec les ac. naphtol, oxy- et aminonaphtolsulfoniques; les colorants ainsi obtenus teignent les fibres animales et végétales en nuances allant du bleu au noir.

Par saponification du groupe acétylamino des colorants précédents au moyen de soude caustique diluée, on arrive à des mat. col. plus intenses et qui possèdent une affinité plus grande pour les fibres végétales; de plus, ces derniers colorants qui contiennent un groupe amine libre peuvent se diazoter et se développer sur la fibre.

Ainsi :



formé avec l'α-naphtylamine comme produit intermédiaire et l'aminonaphtolsulfo γ, donne après saponification une mat. col. teignant directement le coton en noir bleuâtre. Si l'on diazote et développe sur la fibre avec le β-naphtol ou la métaphénylènediamine, les nuances bleues et noires intenses obtenues sont plus solides au savonnage et à la lumière.

Préparation d'ac. chloramidobenzène et naphtalène sulfonique et matières colorantes dérivées [*Read Holliday, Turner et Dean*] (E. P. 11736, 24 mars 98-25 mars 99).

Ce brevet est pour ainsi dire une extension de la E. P. 13999[97] (*R. G. M. C.*, **2**, 325) et les composés dont il est l'objet s'obtiennent par nitration, puis réduction des chlorosulfobenzènes **1 : 3** et **1 : 4**, des chloromonosulfonaphtalènes **1 : 2**, **1 : 5**, **1 : 8**, et des chlorodisulfonaphtalènes **1 : 2 : 4** et **1 : 3 : 6**.

Les nouveaux dérivés chloraminosulfoniques peuvent se diazoter et se copuler, mais on peut aussi les combiner aux diazoïques ou tétrazoïques.

Ex. I. : 100 k. chloroparasulfobenzène dans 300 k. H^2SO^4 sont nitrés au-dessous de 30° avec un mélange de 40 k. H^2SO^4 et 40 k. d'ac. nitrique (80 °/₀ NO^3H). Après quelques heures, on verse la masse dans plusieurs fois son poids d'eau et réduit par addition de limaille de fer. On fait le sel de calcium et le convertit en sel de sodium. L'ac. chloranilinesulfonique se sépare de la sol. conc. du sel de Na par addition d'ac. chlorhydrique.

Ex. III. : On diazote 20,8 k. d'ac. chloranilinesulfonique et verse dans une sol. de 32 k. de dioxynaphtalène disulfonique **1 : 8 : 3 : 6** dans Na^2CO^3. Après quelques heures, on sépare le colorant rouge par addition de sel, filtre, presse et sèche.

(*Le brevet n'indique ni les qualités ni les avantages des colorants qu'il permet de préparer*).

Préparation de composés diazotables ou non au moyen des monamines et des diamines aromatiques primaires et matières colorantes qui en dérivent [*Prudhomme*] (E. P. 9435, 23 avril 98-11 mars 99). — Voy. B. F. 274473.

Digitized by Google

Ces composés s'obtiennent par l'action combinée de la formaldéhyde et du bisulfite de sodium sur les monamines et diamines aromatiques primaires, réaction déjà employée pour convertir les matières colorantes aminées basiques en colorants acides (B. F. 268686, *R. G. M. C.*, **2**, 126).

Les composés (à l'exception de celui que donne l'aniline) se dissolvent dans les alcalis, mais sont insolubles dans l'eau; les diamines fournissent seules des composés diazotables.

Ex. I : A la solution de 143 k. d'α-naphtylamine dans 400 k. HCl du commerce et 10000 l. d'eau chauffée à 70°-75°, on ajoute 150 k. d'aldéhyde formique à 40 % et 600 k. d'une sol. de bisulfite de sodium marquant 38° B. Après refroidissement, on filtre et lave le précipité jaune formé; il se dissout dans les alcalis, n'est pas diazotable, mais peut se combiner aux diazoïques.

Ex. II : On remplace l'α-naphtylamine de l'ex. I par 184 k. de benzidine ou par les quantités moléculaires correspondantes de dianisidine, *m.* ou *p.*-phénylènediamine, azoxyaniline, etc.

Ex. III : 3 k. 75 du composé obtenu avec la benzidine sont dissous dans une lessive de soude diluée; on ajoute 710 gr. de nitrite de soude, puis un léger excès d'ac. chlorhydrique et environ 2 k. 5 de glace pour maintenir la température à 5°-10°. Après 1 heure, on verse le mélange dans la sol. alcaline de 2 k. 6 de naphtoldisulfonate de sodium (sel R). On abandonne quelques heures avant de précipiter la matière colorante qui est bleu violet. L'ac. naphtionique de Piria donne un orangé; le sel de Schaeffer un grenat; le sel G une mat. col. grenat jaunâtre; le sel H une couleur bleue; l'aminonaphtol G un colorant noir; et enfin l'ac. salicylique fournit un jaune vert.

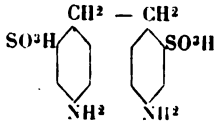
Toutes ces mat. col. très solubles dans l'eau sont difficiles à précipiter par le sel; elles teignent la laine sur b. ac. et le coton sur b. neutre ou alcalin; mais ce dernier pas aussi bien que les colorants obtenus avec les diamines primitives.

La réaction qui se passe est sans doute :

$$X-NH^2 + CH^2O + NaHSO^3 = X-NH-CH^2.SO^3Na + H^2O$$

Préparation de matières colorantes jaunes tirant directement sur coton [*Bayer*] (E. P. 5257, 3 mars 98-4 févr. 99). Voy. B. F. 275530, *R. G. M. C.* **2**, 397.

La formule indiquée dans ces brevets, ainsi que dans la D. P. *récemment parue, pour le diaminodibenzyle disulfoné dont le tétrazoïque est combiné aux nitro-*m.*-phénylène et toluylènediamine, est fausse; c'est évidemment du dérivé ortho disulfonique :*



qu'il s'agit ici.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Préparation de mat. colorantes vertes pour teindre la laine** [*Hugo Weil*] (E. P. 2503, 31 janv. 98-14 janv. 99). — Voy. B. F. 274505 et 275967 (*R. G. M. C.*, **2**) sur le même sujet.

Préparation de matières colorantes du triphénylméthane solides aux alcalis [*A. G. Green, R. J. Lévy*] (E. P. 23260, 28 janv. 98-14 janv. 99). Voy. B. F. 276007, *R. G. M. C.*, **2**, 393.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Production d'un colorant noir teignant le coton sans mordant** [*Dahl*] (E. P. 13167, 13 juin 98-11 mars 99).

Dans 60 k. de sulfure de sodium ($Na^2S,9H^2O$) fondu avec 5 k. d'eau, l'on introduit 10 k. de dinitrodiphénylamine monosulfonée (produit de l'action du dinitrochlorobenzène sur l'ac. aniline sulfonique), puis ajoute 8 k. de S, et chauffe d'abord à 160°, puis à 200-250° jusqu'à ce que la masse soit solide à chacune de ces deux températures. La solution verdâtre du produit teint le coton non mordancé en nuances vert brunâtre à noir très solides sans traitement subséquent.

Préparation d'une matière colorante noire directe [*Vidal*] (E. P. 5915 et 5916, 10 mars 98-18 févr. et 28 janv. 99). — Voy. *R. G. M. C.*, **2**, p. 399, addit. à B. F. 264900.

Même sujet [*Du même*] (E. P. 13797, 27 nov. 97-21 juin 98-18 mars 99). — Voy. *R. G. M. C.*, **2**, p. 334, B. F. 272600.

Production de matières colorantes teignant le coton sans mordant [*Badische*] (E. P. 9338, 22 avr. 98-25 mars 99).

Les colorants violet à noir pour laine dérivés des dinitronaphtalène **1 : 4** et **1 : 8** (E. P. 7766^{96} et 20250^{96}, *R. G. M. C.*, **1**, 96), chauffés avec du sulfure de sodium avec ou sans soufre, donnent naissance à des matières colorantes teignant le coton à froid sans mordant en nuances bleu violettes, bleu verdâtres et noires, suivant les conditions de préparation.

Ex. I : *Colorant violet :* on chauffe à 90-100° pendant 1-2 h. : 50 gr. de la couleur obtenue avec le **1 : 8** dinitronaphtalène, 500 gr. de sulfure de sodium (60 % Na^2S).

Ex. II et III : *Colorants bleu et bleu verdâtre :* on ajoute respectivement 25 gr. et 50 gr. de soufre dans Ex. I.

Si l'on remplace dans Ex. III le **1 : 8** dinitronaphtalène par un mélange des **1 : 8** et **1 : 5**, ou si, dans les trois exemples précédents, on élève la température à 150-200°, on obtient des mat. col. noires.

NAPHTAZARINE. — **Nouvelles matières colorantes à mordants du groupe de la naphtazarine** [*Badische*] (E. P. 10597, 9 mai 98-11 mars 99).

Ces nouvelles mat. col. s'obtiennent par l'action de composés phénoliques convenables sur le produit intermédiaire formé dans la préparation de la naphtazarine.

Ex. I : On chauffe la sol. sulfurique conc. (ou ac. fumant) du **1.5** dinitronaphtalène avec un agent réducteur, comme pour une préparation de naphtazarine. A environ 1000 gr. du mélange correspondant à 50 gr. de dinitronaphtalène, on ajoute 50 gr. de phénol à la température ordinaire. Après 24 h., on chauffe à 50° et maintient jusqu'à ce qu'un échantillon versé dans de l'eau glacée donne une sol. verte. On verse alors sur 2000 gr. de glace et filtre immédiatement; la couleur se sépare de la sol. filtrée. Le nouveau colorant se dissout dans H^2SO^4, en violet, dans l'alcool en bleu violet et dans l'aniline en bleu. La sol. aqueuse bleu violette teint la laine mordancée au chrome en nuances noir verdâtre.

On peut remplacer le phénol par ses dérivés halo

Digitized by Google

génés, nitrés, carboxylés, sulfonés, dialcoyl-*m*.-aminés, par la résorcine, le pyrogallol, les naphtols et leurs dérivés.

Par ex. l'ac. picrique, l'α-naphtol, l'ac. β-naphtol sulfonique de Schöffer donnent des couleurs qui produisent sur la laine mordancée au chrome des nuances noir bleuâtre, bleu grisâtre et noir verdâtre.

ANTHRACÈNE. — **Matières colorantes dérivées de la tétranitroanthrachrysone** [*Meister*] (E. P. 9506, 25 avril 98-4 mars 99). — Voy. B. F. 277366.

On les prépare en chauffant les sol. aqueuses de la tétranitroanthrachrysone avec les composés aromatiques aminés. Deux groupes nitrés se trouvent remplacés par deux résidus basiques.

Ex. : On chauffera, au b.-m., 30 k. de tétranitroanthrachrysone, 300 l. d'eau, 15 k. d'aniline et du carbonate de soude, jusqu'à ce que la couleur bleue du liquide n'augmente plus d'intensité. La mat. col. se précipite par addition de sel; elle teint la laine mordancée au chrome en noir bleuâtre. On obtient la même nuance en teignant la laine non mordancée sur b. ac. et traitant ensuite par le fluorure de chrome.

En remplaçant l'aniline par :	*On obtient sur mordants de* Cr :
Orthotoluidine.	Noir bleu.
Paratoluidine.	—
Orthoaminophénol.	Vert.
Paraaminophénol.	Noir bleu.
Toluylènediamine 1 : 2 : 4	Noir.

Préparation de penta et d'hexaoxyanthraquinonedisulfoniques [*Meister*] (E. P. 11643, 23 mai 98-18 mars 99).

Les deux ac. tétraoxyanthraquinonedisulfoniques préparés par oxydation ménagée des ac. diaminodisulfoanthraflavinique (E. P. 6533[98], *R. G. M. C.*, **3**, 36) peuvent, à leur tour, subir une oxydation plus avancée, qui les transforme en pentaoxyanthraquinonedisulfoniques. Ces derniers oxydés donnent finalement deux hexaoxydisulfoanthraquinones.

Les oxydations s'effectuent en sol. sulfurique conc. au moyen de MnO^2, PbO^2 ou NO^3H (ce dern. ac. pour les pentaoxy).

Ex. I : On dissout le sel ac. de K de l'ac. tétraoxydisulfoanthraquinone dérivé de l'ac. anthraflavinique (ou iso) dans 10 à 20 fois son poids d'ac. sulfurique; on introduit une quantité de MnO^2 en poudre fine, correspondant à un atome d'O (ou un léger excès). On agite et refroidit pendant q.q. h.; le mélange se colore en bleu intense; après avoir ensuite agité 12 à 24 h., à la température ordinaire, on verse dans une quantité d'eau suffisante additionnée, si nécessaire, de bisulfite, et porte à l'ébullition. Le sel ac. de K du pentaoxyanthraquinone disulfonique se sépare par addition de KCl. Le produit, facilement sol. dans l'eau chaude, teint la laine sur b. ac. en rouge qui, par le fluorure de chrome, se transforme en un bleu pur.

La pentaoxydisulfoanthraquinone dérivée de l'ac. isoanthraflavinique donne des tons plus rouges.

Ex. III et IV : Les dérivés pentaoxy préparés dans l'ex. précédent, dissous dans 12 à 20 fois leur poids de H^2SO^4, sont oxydés avec du bioxyde de manganèse en poudre fine (le dérivé de l'ac. anthraflavinique demande 1 mol. MnO^2, le dérivé de l'ac. iso en exige 4). La réaction est terminée après 1-2 jours; le produit est versé dans de l'eau, et dans la sol. filtrée à chaud on précipite le colorant par KCl.

Le produit obtenu avec le dérivé de l'ac. anthraflavinique est identique au bleu d'alizarine acide de la E. P. 17543[93].

L'ac. iso donne un nouvel acide hexaoxyanthraquinonedisulfonique qui donne sur la laine, par l'action du fluorure de chrome, un bleu plus rouge, mais aussi solide que son isomère le bleu d'alizarine acide.

Production de nouveaux colorants dérivés de l'anthraquinone [*Bayer*] (E. P. 8635, 13 avril 98-18 févr. 99).

Si l'oxydation des oxyanthraquinones par l'ac. sulfurique fumant (E. P. 8725, 12715 de 1890) s'opère en présence du Br, on obtient, par saponification ultérieure, des polyoxyanthraquinones bromées.

Ex. I : On introduit 14 gr. de Br dans la sol. de 20 gr. alizarine dans 200 gr. ac. fumant (80 % SO^3); le produit se colore en bleu violet et il se dégage HBr. Quand la réaction est finie, on verse sur de la glace. L'éther sulfurique qui se sépare est dissous dans une lessive alcaline, diluée et chaude, d'où la mat. col. se précipite par addition d'acide. Elle teint la laine au chrome en violet bleuâtre.

La purpurine et l'anthrachrysone dans les mêmes conditions donnent naissance à des colorants semblables, qui teignent la laine mordancée au chrome en nuances bleu et bleu pur.

STILBÈNE. — **Production de matières colorantes et produits intermédiaires** [*Green, Meyenberg et Clayton Aniline Co*] (E. P. 3393, 10 févr. 98-21 janv. 99).

La réduction ménagée du dinitrostilbènedisulfonique en sol. neutre donne naissance au dérivé dihydroxylamine correspondant :

$$NHOH.C^6H^3.(SO^3H).CH = CH - C^6H^3(SO^3H)NHOH$$

Ce composé fournit des mat. col. jaune à orangé : *a*) quand on le chauffe avec les acides; *b*) par oxydation; *c*) par l'action des alcalis caustiques; *d*) par condensation avec les amines, phénols, aminophénols, diamines ou leurs dérivés; *e*) par condensation avec le paranitrotoluènesulfonate de sodium en sol. alcaline.

Ex. I : On dissout 23 k. 3/4 dinitrostilbènedisulfonate de sodium dans 800 l. d'eau et ajoute, à 15° C., 16-17 k. de zinc en poudre (80 % Zn) en suspension dans une sol. de 12 k. NH^4Cl dans 200 l. d'eau. On agite rapidement jusqu'à réduction complète et filtre pour séparer la solution presque incolore du précipité d'oxyde de zinc. Les alcalis colorent la sol. en rouge bleuâtre; l'acétate de plomb donne un précipité bleu brillant (sel de Pb?); l'addition d'acide forme un précipité blanc qui, séché, se transforme en poudre foncée à reflets cuivrés et dont la sol. teint le coton non mordancé en orangé.

Si l'on fait passer un courant d'air dans la sol., il se forme une mat. col. teignant directement le coton en jaune ; la réaction probable est ici :

$$2NHOH.(SO^3H)C^6H^3.CH : CH.C^6H^3(SO^3H)NHOH + O^2 =$$
$$\begin{array}{l} CH.C^6H^3.(SO^3H) - N^2O - C^6H^3.(SO^3H) - CH \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ CH.C^6H^3.(SO^3H) - N^2O - C^6H^3.(SO^3H) - CH \end{array}$$

L'action de la soude caustique donne un colorant orange (sans doute le disazoïque correspondant à la formule précédente).

Digitized by Google

Par réduction plus avancée du dinitrostilbènedisulfoné ou de la disulfostilbènedihydroxylamine (avec Zn en poudre et NaCl ou NH^4Cl, ou encore avec $FeSO^4 + NH^3$) on obtient le diaminostilbènedisulfo en rendements presque théoriques.

TANNINS. — **Manufacture d'extraits de matières tannantes** [*Lepetit, Dollfus et Gansser*] (E. P. 2603, 1er févr. 98-14 janv. 99).

D'après la E. P. 8582^{96} (*R. G. M. C.*, **2**, 64), on prépare ces extraits à l'aide des bisulfites alcalins.

D'après le présent brevet, les bisulfites de Mg, Ca, Zn et Al peuvent aussi servir à la préparation des extraits solubles des bois (*Quebracho Hemlock*). De plus, on peut remplacer tout ou la majeure partie des bisulfites (ou autres agents réducteurs) par des composés à réaction alcaline : borax, phosphate, sulfure, acétate, carbonate et bicarbonate de sodium ou même soude caustique et ammoniaque. Ex. *d*) : 1000 k. extrait de *Quebracho* 26° B. sont chauffés à 95° ; on introduit alors une sol. chaude de 80 k. de cristaux de carbonate de soude dans 100 l. d'eau avec ou sans bisulfite, ou additionné d'un peu de sulfure de sodium. On chauffe jusqu'à ce que la solubilité voulue soit atteinte.

DIVERS. — **Perfectionn. aux machines à vaporiser et à presser les tissus** [*Sykes, Heppenstall*] (E. P. 1929 et 2043, 25 janv.-26 nov. 98).

Perfectionn. à la fabrication de tissus ornés par le tissage [*A. Morton*] (E. P. 30323, 22 déc. 97-5 nov. 98).

Perfectionn. à la dissolution de la nitrocellulose et à son emploi pour donner un lustre soyeux aux matières textiles comme les filés de coton [*Heberlein*] (E. P. 17302, 22 juill. 97-20 mai 1898). Voy. *R. G. M. C.*, **1**, 64, B. F. 257045.

La nitrocellulose, après un contact d'une heure avec l'alcool à 95 %, devient soluble dans les sulfures alcalins et les alcalis caustiques (3 à 5 % de nitrocellulose dans NaOH à 5-10° B.).

Machine pour rendre le papier uniformément humide [*Johnson, Milbrath, Holtz, Manegold*] (E. P. 4612, 24 févr.-23 déc. 98).

Perfectionn. pour faire le papier [*Johnston, Blaine, Marshall*] (E. P. 4430, 22 févr. 98-7 janv. 99).

Procédé perfectionné de tannage au moyen de l'électricité et appareil employé [*Andersen, Westengaard, Zerener*] (E. P. 4764, 26 févr. 98-11 févr. 99).

Perfectionn. aux machines à sérancer le lin [*Starrock, Mc Kibbin*] (E. P. 3202, 8 févr. 98-7 janv. 99).

Procédé de nettoyage de la laine au moyen des pyridines et des phénols [*Bunzel*] (E. P. 5717, 8 mars 98-4 févr. 99).

Perfectionn. aux machines à préparer et finir les filés en écheveaux [*Mather, Ormesher*] (E. P. 9021, 19 avr. 98-4 févr. 99).

Méthode perfectionnée pour presser et finir les tissus [*Nussey et Leachman*] (E. P. 22439, 25 oct. 98-28 janv. 99).

Méthode pour rendre le coton incombustible par l'action d'un mélange à parties égales de sel ammoniac, borax, et stannate de soude [*Howarth et Grant*] (E. P. 26957, 21 déc. 98-4 févr. 99).

Production de feutre au moyen de fibres végétales et de résine [*Vereinigte, Filzfabriken*] (E. P. 6828, 21 mars 98-11 févr. 99).

Appareil pour recouvrir le papier, les tissus, etc., d'une couche de liquide ou de pâte fluide (E. P. 23400, 7 nov. 98-25 févr. 99).

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE. — **Perfectionnements à la teinture du noir Vidal et autres matières colorantes du même groupe** [*E. Hölken*] (E. P. 8153, 5 avril 98-11 févr. 99). — Voy. B. F. 276612, *R. G. M. C.*, **2**, 399.

Nouvelle méthode de teinture des tissus mi-laine avec les colorants azoïques sur bain acide [*Meister*] (E. P. 10596, 9 mai 98-11 mars 99). Voy. B. F. 264579.

On teint le tissu mi-laine simultanément avec les couleurs « Janus » (renfermant un groupe ammonium) et avec des couleurs acides, en présence d'un acide organique (ac. acétique, lactique, oxalique, tartrique ou éthyltartrique) et en l'absence de sels. Dans ces conditions, le coton absorbe la couleur basique, et la laine ne fixe que le colorant acide.

Dans d'autres conditions, les couleurs *Janus* teignent également la laine et le coton (E. P. 5119^{97}, *R. G. M. C.*, **2**, 84).

Ex. I : *Effet vert rouge sur* **2** *pièces* (20 k.) *de tissu mi-laine.* — On prépare le bain avec 600 l. d'eau, de l'ac. oxalique pour neutraliser les carbonates, 2 k. d'ac. acétique, 100 gr. de bleu patenté V et 60 gr. de jaune de naphtol S. On introduit la marchandise débouillie et teint à l'ébullition (3/4-1 h.).

On laisse tomber la température à 70°, introduit une dissolution de 100 gr. de rouge Janus B et maintient 1 h. à 70°. Pour teindre un autre lot dans le même bain, on ajoute 200 gr. d'ac. acétique, puis teint 1/4 d'h. à 70°, ce qui épuise le bain en rouge Janus ; on ajoute alors les couleurs acides et termine comme avec un nouveau bain.

Méthode perfectionnée pour blanchir, teindre, laver, etc., les tissus et appareils employés [*Franz Erban*] (E. P. 1634, 20 janv. 98-12 mars 98). R. L.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Nouveau procédé pour la préparation d'aldéhydes paraminés aromatiques et leurs produits substitués [*Geigy*] (B. F. 280514, add. du 13 déc. 98-23 avril 99).

Au lieu de laisser réagir l'aldéhyde formique et l'hydroxylamine ensemble sur l'amine, on laisse se combiner l'aldéhyde formique avec l'amine d'après le B. F. 246918. Ensuite l'alcool aminobenzylique ou un de ses produits de substitution ainsi obtenu est traité avec un dérivé aromatique de l'hydroxylamine sous une forme quelconque.

Ex. : On ajoute 22 k. 5 d'aldéhyde formique

Digitized by Google

40 % à une solution bien refroidie de 35 k. méthylaniline dans 36 k. HCl et 150 lit. d'eau. Après 24 h., l'alcool monoéthylaminobenzylique se sépare en cristaux. Le tout est mélangé avec une solution acidulée de *m.*-sulfo *p.*-tolylhydroxylamine (600 lit.) préparée depuis le I du B. F. 280514. On chauffe pour avoir une solution complète; au bout de quelques heures, la combinaison anhydre de la monoacétyl-*p.*-aminobenzaldéhyde avec la *p.*-toluidinesulfo se sépare sous forme d'un précipité jaune cristallin. Celui-ci est filtré, lavé, dissous dans CO^3Na^2 et porté à l'ébullition. La décomposition en aldéhyde et acide sulfo s'effectue.

C'est probablement un brevet pour protéger la fabrication des aldéhydes aromatiques paraamidés d'après le B. F. 280514.

MATIÈRES COLORANTES.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Procédé de production d'un colorant noir direct pour coton** [*Act. Gesell.*] (B. F. 284170, 19 déc. 98-23 avril 99).

20 k. de *m.*-dinitrophényl-*p.*-amino-salicylique, 100 k. Na^2S et 100 k. S sont chauffés, avec un peu d'eau, à 150° C. Après quelque temps, on chauffe plus haut pour dessécher la masse.

Le produit pulvérisé teint le coton en noir, devenant bleuâtre par les sels de chrome.

*Il est probable que l'acide dinitrodiphényl-*p.*-aminosalicylique perd le groupe carboxylique par la fusion alcaline, par conséquent le produit final ne doit pas différer beaucoup du noir immédiat qui a pour point de départ le dinitrodiphényl-*p.*-aminophénol.*

Procédé de préparation de colorants tirant sur le coton [*Bayer*] (B. F. 269233, add. du 10 déc. 98-20 mars 99).

On chauffe les α_1 et α_4 chloronaphtolsulfo ou les azoïques dérivés des α_1 et α_4 aminonaphtolsulfo avec du soufre et des sulfures.

Ex. I : Dans un vase de fer, on chauffe, à 200° C., 50 k. α_1-α_4 chloronaphtol α_2-β-disulfo, 15 lit. NaOH à 40° B., 81 k. Na^2S et 71 k. S, jusqu'à dessiccation; on monte alors à 240° C. jusqu'à ce que le produit se dissolve dans l'eau en bleu sans augmentation d'intensité. On précipite par NaCl le colorant bleu; dans les eaux mères, il reste un colorant teignant le coton en brun.

Ex. II : On part du colorant azoïque, diazobenzène α_1-α_4 aminonaphtol α_2-β_1 disulfo. Le colorant obtenu teint le coton en bleu pur.

C'est une propriété caractéristique pour les composés « péri » convenables de donner des colorants soufrés bleus par fusion alcaline.

Procédé pour la transformation des indophénols en dérivés soufrés teignant le coton non mordancé en bleu noir et noir [*Soc. ind. chim.*] (B. F. 284387, 26 déc. 98-31 mars 99).

Ex. I : 14 k. 6 HCl *p.*-aminophénol, 100 lit. d'eau, 26 k. NaOH à 30 % sont mélangés à 144 k. α-naphtol, dans 100 lit. d'eau, 13 k. NaOH à 30 %. On refroidit avec de la glace, puis fait couler une solution d'hypochlorite de soude équivalant à 3 k. 2 d'O.

On acidule faiblement pour précipiter le colorant que l'on filtre, lave et presse. On le fond ensuite dans une marmite avec 80 k. Na^2S et 20 k. S. Après 2 ou 3 h. à 140° C., on monte à 160° et laisse refroidir.

Le colorant se dissout dans l'eau en bleu verdâtre et teint directement le coton en bleu noir.

Se comportent ainsi les indophénols de la formule générale :

$$O=C\begin{matrix}\diagup CH=CH \\ \diagdown CH=CH\end{matrix}\diagup C=N-X$$

Le principe général pour la préparation des colorants soufrés est toujours le même : il faut, en position para dans un noyau aromatique, le groupe OH, (SO^3H) et un groupe azoté (NH^2, — NH —, NO, NO^2) qui ne soit pas éliminable par la fusion alcaline.

BLANCHIMENT, TEINTURE ET APPRÊTS, MACHINES.

Pince pour machines à teindre et à sécher les tissus [*Blanck*] (B. F. 284024 du 14 déc. 98-20 mars 99).

Revendications. — Je revendique :

1° Une pince pour machines à tendre et sécher les tissus, permettant de placer par le haut, automatiquement et sans obstacle, le tissu à tendre, sur la chaîne de tension, caractérisée par ce que le levier de pince *d* saisissant la bordure du tissu est retenu par le tissu dans sa position de repos (fig. 90) en

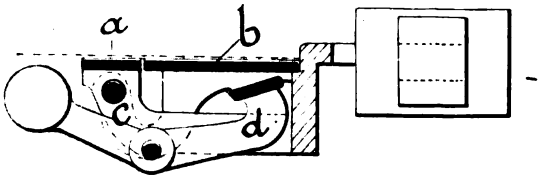


Fig. 90.

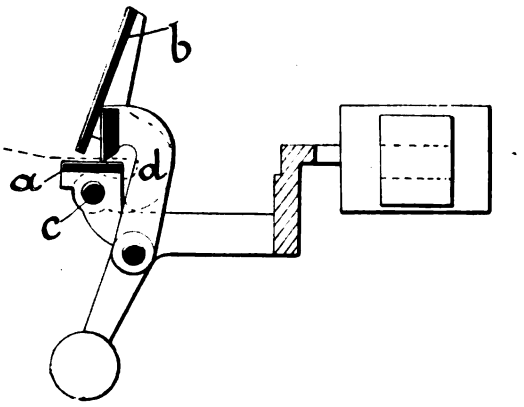


Fig. 91.

dessous de ce dernier, et ne se redresse (fig. 91) que lorsque la bordure du tissu, se retirant petit à petit au-dessus de lui, lui donne la voie libre et qu'il saisit le tissu par en dessus.

2° Une pince suivant la revendication 1, caractérisée par une surface d'appui mobile B pour la bordure du tissu qui couvre le levier de pince, pendant la position de repos de celui-ci (*d*, fig. 90) et en empêche le redressement jusqu'à ce que la bordure du tissu ait acquis l'angle d'appui.

Perfectionn. aux appareils à teindre, sécher, blanchir et traiter d'autres matières analogues des fils en bobines, etc. [*A. Marr*] (B. F. 283705, 5 déc. 98-10 mars 99).

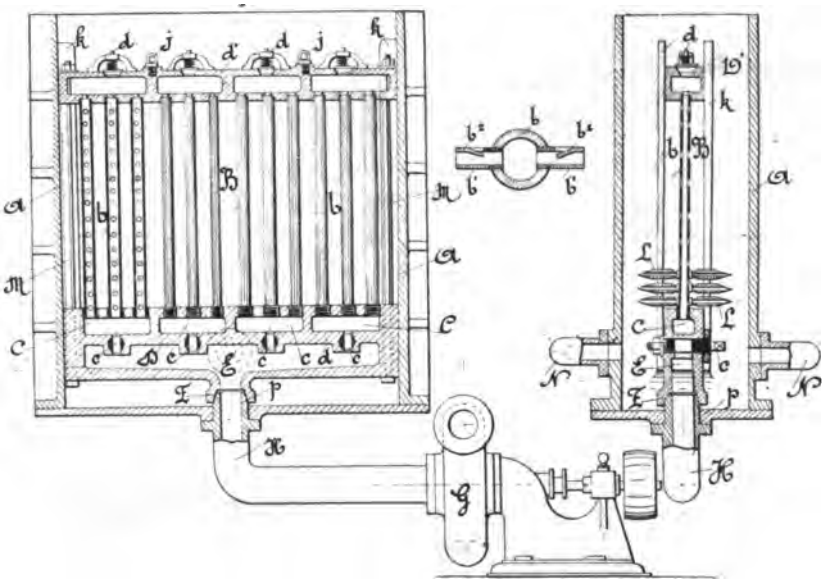
Digitized by Google

Les figures 92 et 93 sont les coupes longitudinale et transversale de l'appareil, la figure 94 représente l'un des tubes composant une section du réservoir intérieur. Le récipient extérieur A contient le liquide de teinture ou autre, le récipient intérieur B reçoit les bobines. Ce dernier est divisé en section comprenant trois tubes percés de trous le long de lignes diamétralement opposées, de sorte qu'il y a trois lignes verticales de bobines dans chaque section.

Les extrémités inférieures de chaque groupe de tubes débouchent dans un compartiment séparé CC, réservé dans le socle D. Chaque compartiment est muni d'une soupape *e* le faisant communiquer à volonté avec la chambre commune E munie d'une tubulure F allant à la pompe G par le tuyau H; chaque section peut s'isoler à l'aide de la soupape.

Le récipient intérieur B, formé du socle D, de la plaque supérieure D' et des sections tubulaires *b*,

Fig. 92. Fig. 94. Fig. 93.



peut être retiré hors du réservoir, à l'aide des boulons à œillets J. Les extrémités des axes perforés qui portent les bobines sont introduites dans les trous percés le long des tubes *b*, puis le vase B est placé dans A, son orifice F s'ajustant sur le bout *p* du tuyau de la pompe et formant joint étanche. L'appareil ainsi ajusté, la pompe G est mise en mouvement, le liquide est aspiré du vase A à travers les bobines placées dans les sections dont les soupapes sont ouvertes, puis il retourne au vase A par les tuyaux N; il s'établit une circulation constante qui imprègne les bobines.

L'opération terminée, le vase B est enlevé; on enlève les bobines ou on place le tout complet dans un autre appareil à blanchir, à sécher, etc.

Nouveau mode de blanchiment, teinture, lavage, etc., des matières textiles en tous états de préparation [*Plautrou*] (B. F. 284444, 27 déc. 98-5 avril 99).

L'appareil se compose d'un récipient de forme cylindrique ou autre, ayant un double fond A (fig. 96) en une ou deux pièces et percé de trous. Les matières à traiter (flocons, rubans, fils, tissus) sont entassées à la main dans la partie O et serrées à l'aide de la vis V qui serre sur le couvercle C. Ce couvercle, muni de poignées MM', a la même forme que le double fond A et est aussi percé de trous. On place en dessus des bois M' ou autre cales pour faciliter le serrage.

Le bain de teinture, de blanchiment, etc., préparé dans le réservoir R, à côté de l'appareil, est envoyé dans le tuyau d'aspiration D de la pompe, le robinet E étant ouvert. La pompe refoule le bain par le tuyau V dans l'espace H; par les orifices SS en forte pression, le bain monte dans les matières comprimées, chassant l'air devant lui. Le liquide arrivé un peu au-dessus du bord supérieur de F, on ferme E et on ouvre K. Une circulation s'établit; la pompe, prenant le liquide au-dessous de l'appareil, le refoule en

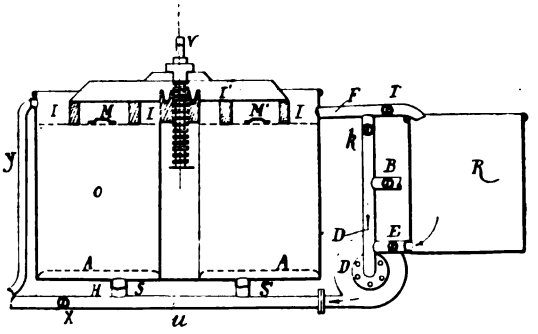


Fig. 96.

dessus. Pour conserver le bain, on ferme K et ouvre T. Pour rincer, on ferme K et T et ouvre B qui vient du réservoir d'eau; le liquide passe dans la masse et s'échappe par le trop-plein Y. Le rinçage terminé, on ouvre le robinet de vidange X et on démonte pour une nouvelle opération.

Perfectionnement aux mordanceuses ou machines à teindre [*Colmen*] (B. F. 284094, 16 déc. 98-21 mars 99).

Voy. l'article de M. Buntrock, R. G. M. C., **3**, p. 75.

Digitized by Google

Machine à étendre et sécher les tissus [*Seigne*] (B. F. 283350, 25 nov. 98-27 févr. 99).

Cet appareil est destiné au séchage après l'apprêt des tissus légers, qui doivent être maintenus au large. Il comprend une étendeuse formée d'une voie sur laquelle glissent deux chariots B, B, conduits par une vis. Sur chaque chariot B est monté un appareil tendeur composé d'une pince D et de cames fixées sur E et tournant à l'aide de F (fig. 97 et 98).

La pince D peut osciller de différentes façons et

Fig. 97.

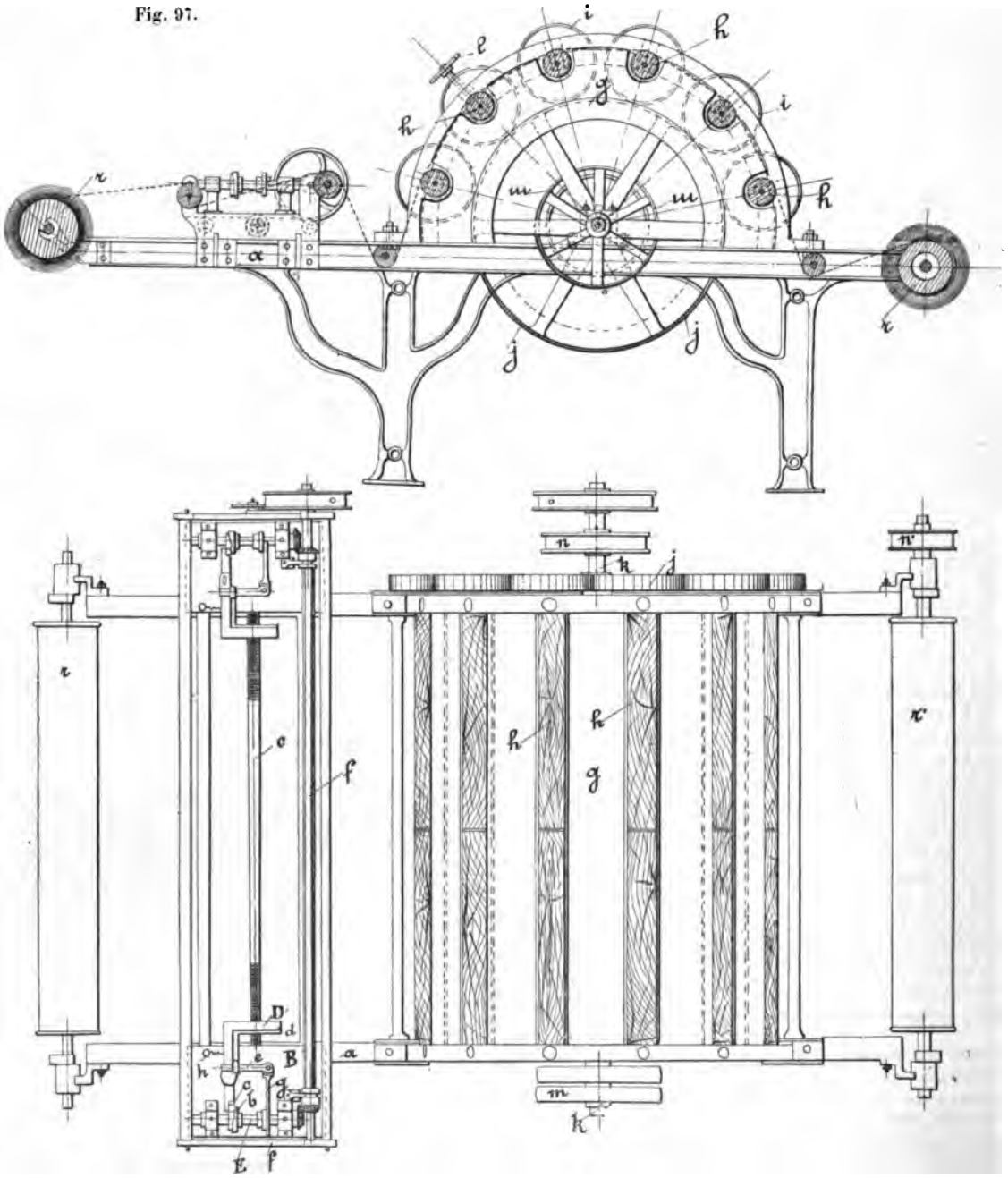


Fig. 98.

elle se ferme et s'ouvre automatiquement. L'arbre E marchant, les pinces serrées accompagnent le tissu en oscillant sur *a*, l'extrémité *d* élargit le tissu jusqu'à la fin de sa course en avant, moment où la pince s'ouvre, revient en arrière par l'action du ressort *h* et se referme sur le tissu pour repartir avec lui. Le galet *c* se retirant progressivement contribue à l'élargissement du tissu. Celui-ci arrive tendu sur les cylindres à cannelures hélicoïdales à pas allongé et de sens contraire disposés dans les cannelures d'un demi-tambour fixe *g*, chauffé à la vapeur. Le tissu, maintenu par les rouleaux *h*, passe près du tambour sans le toucher. Tous les cylindres *h* marchent à la même vitesse; des vis CC règlent séparément la hauteur de chaque cylindre et donnent la pression nécessaire à l'entraînement.

Dispositif pour imprégner, blanchir, teindre, laver, rincer, turbiner et sécher dans un seul récipient les matières textiles (B. F. 283450, 26 nov. 98-1er mars 99) (fig. 99 et 100).

La cuve I roule sur les rails 2, elle est fermée

Digitized by Google

avec un couvercle 3 suspendu à une tige filetée 5 et est munie d'une tubulure 7.8 et d'un robinet de vidange 9.

Dans cette cuve, le récipient de matière 10 tourne sur son axe 11 ; il est perforé. On comprend comment, en déplaçant la cuve, et en la reliant avec un bac 15 renfermant le bain de teinture qui est remonté par une pompe 17, ou avec un ventilateur

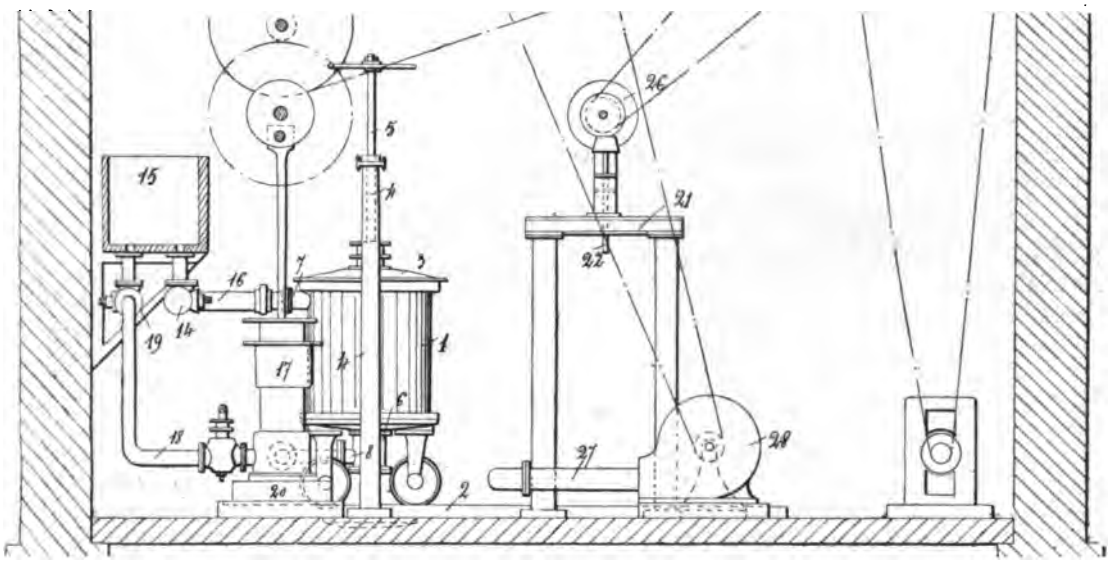


Fig. 99. — Appareil disposé pour la teinture.

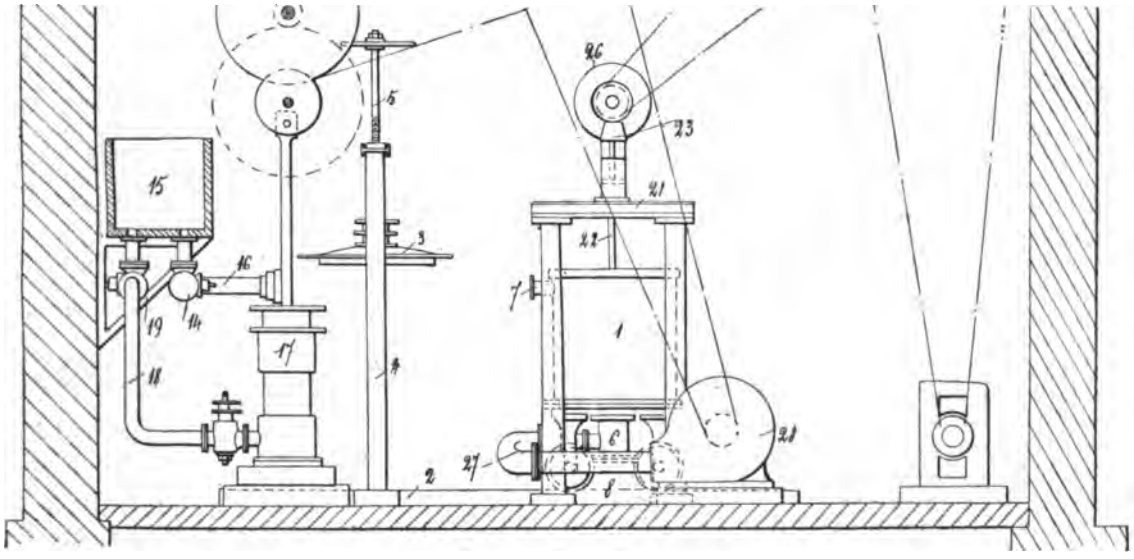


Fig. 100. — Appareil disposé pour l'essorage et le séchage.

à air chaud 28 ou avec un mouvement convenable, pour essorer 21, 22, 23, etc., etc., on peut teindre essorer et sécher dans le même appareil.

En mettant le couvercle, on peut aussi débouillir sous pression, etc.

PROCÉDÉS.

Préparation des matières colorantes sur la fibre [*Kalle et Cie*] (B. F. 284226, 30 déc. 98-27 mars 99).

On soumet à l'action du nitrite un mélange d'une amine à diazoter, d'un acide et d'un phénol sur la fibre ; la couleur se développe et se fixe en même temps et on évite de la sorte la préparation de la solution de diazo.

1° *Préparation d'un rouge vif et jaunâtre :*

20 gr. de nitraniline, 32 gr. de naphtol, 70 gr. d'acide tartrique sont dissous dans 200 gr. d'acide acétique glacial, et cette solution est mélangée ensuite avec 678 gr. d'épaississant.

On imprime le tissu avec cette couleur d'impression, on sèche et on fait passer dans une solution neutre de nitrite, puis on lave et on savonne.

2° *Un rouge bleuâtre est obtenu par l'impression, avec un mélange de :*

30 gr. de xylidine, 46 gr. de naphtol, 20 gr. d'acide tartrique, 360 gr. de british gum, 485 gr. d'acide acétique, 50 gr. d'eau, puis on sèche le tissu et on passe dans une solution de nitrite.

3° *Un brun foncé est obtenu par le mélange suivant :*

15 gr. benzidine, 34 gr. naphtol, 10 gr. acide tar-

Digitized by Google

trique, 360 gr. british gum, 581 gr. acide acétique 1 : 1 ; on imprime, on sèche et on passe dans un bain chaud de nitrite.

Si on remplace dans cet exemple III la benzidine par 20 gr. de dianisidine, on obtient un bleu d'indigo solide et foncé.

4° *Préparation d'un rouge bleuâtre :*

Le mélange de 5 gr. de naphtol, de 0 gr. 5 d'acide tartrique, de 50 gr. d'acide acétique glacial et de 944 gr. 5 d'épaississant est imprimé sur un tissu qui est teint en jaune avec 5 °/₀ de primuline à la manière usuelle.

On sèche et on passe par un bain chaud de nitrite (5 °/₀).

Si, au lieu de teindre le tissu avec de la primuline, on le teint avec la matière colorante suivante :

Benzidine < acide aminonaphtoldisulfonique *K*
Benzidine < acide aminonaphtolsulfonique *G*.

on obtient un noir foncé.

C'est le principe des « sels couleurs » de la même maison, appliqué aux colorants genre rouge de paranitraniline ; dans le premier cas, le mélange de naphtol, d'un acide et d'un sel métallique convenable donne, par un passage subséquent en nitrite, le laque correspondant du β-naphtol ; dans le présent brevet, il y a également deux réactions simultanées : le diazotage de l'amine et la copulation avec le β-naphtol ; il est évident qu'il doit se former dans ces conditions du nitroso-β-naphtol, et la formation de ce dernier produit est peut-être la cause des contours moins nets et de la nuance moins vive des dessins obtenus dans l'impression d'après ce procédé ; du reste, l'opération assez délicate du diazotage exécuté d'après le procédé ordinaire est d'un usage courant maintenant et ne présente plus les mêmes difficultés qu'au commencement.

Fabrication de l'indigo sur la fibre [*Kalle et Cie*] (B. F. 284324, 23 déc. 98-29 mars 99).

On incorpore le sel d'indigo à un épaississant approprié, puis on y ajoute un excès de la solution sodique en agitant et refroidissant au besoin ; ensuite on imprime le tissu avec la couleur d'impression ainsi obtenue ; on sèche, vaporise et lave. En ajoutant à la couleur un autre corps réducteur, on diminue le temps du vaporisage.

Ex. : On incorpore, en agitant, 3 k. gomme anglaise, 15 k. sel d'indigo, et on ajoute lentement, en refroidissant bien, 5 k. 5 soude à 40° B. On imprime, sèche, vaporise 40 minutes, lave, acidule, lave de nouveau. On a un bleu rouge pur.

En ajoutant 0 k. 1 de glucose, on peut réduire le vaporisage à 1/2 h.

Procédé pour imperméabiliser les étoffes de laine, de coton, de lin, de chanvre, de jute, les feutres en général et les feutres pour chapeaux [*Reda*] (B. F. 284358, 24 déc. 98-30 mars 99).

On dissout 1 k. alun dans 35 l. d'eau chaude, et 1 k. sel de Saturne également dans 35 l. d'eau chaude. On mélange, laisse déposer le précipité qui se forme et décante le liquide clair, qui sert à imperméabiliser.

Cela revient à imprégner les tissus avec de l'acétate d'alumine, procédé d'un usage courant depuis de longues années ; l'inventeur ne semble pas avoir reconnu l'importance des températures dans le procédé à l'acétate d'alumine : durant l'imprégnation, la température ne doit pas dépasser 30 à 34° C. pour éviter le dépôt superficiel d'acétate basique ; durant le séchage, au contraire, il faut autant que possible dépasser 80° pour rendre complète la formation de cet acétate basique qui rend les tissus imperméables.

Nouveau procédé pour la production de dessins colorés sur les tissus [*Lelong du Dreneuc*] (B. F. 284421, 27 déc. 98-5 avril 99).

On imprime sur le tissu des réserves grasses blanches ou colorées, puis on teint. La couleur ne monte qu'aux endroits non réservés ; on passe en essence ou en benzène pour dissoudre les corps gras des réserves et faire apparaître le dessin.

L'auteur emploie comme réserve un mélange à parties égales en poids de blanc de baleine et d'alcool à 95° C. et, d'autre part, une pâte bien filante de résine en poudre et d'alcool à 95°.

Pour les réserves colorées, on ajoute la couleur dissoute dans l'alcool et applique *à chaud* au pinceau, au rouleau ou à la planche.

Perfectionn. apportés à la teinture en certaines couleurs dites nuances « Khaki » des matières textiles végétales à l'état de fibres, de fils et de tissus [*Gartside et Cie*] (B. F. 284721, 6 janv.-15 avril 99).

On imprègne les matières textiles végétales, en fibres, fils ou tissus, d'une solution acide d'un sel de fer ou de chrome ou de leur mélange, on fait sécher et fixe l'oxyde par un alcali.

On lave, puis traite par une solution bouillante d'ac. borique ou de borate de NH^3 (15 gr. ac. et 37 gr. NH^3 à 25 °/₀), soit par immersion, soit par imprégnation et vaporisage de 20' ; ce dernier moyen est le meilleur.

Procédé d'adoucissage des laines chlorées, bromées ou iodées irrétrécissables [*Florin et Lagache*] (B. F. 284040, 14 déc. 98-21 mars 99).

Revendications. — Le procédé d'adoucissage des laines chlorées, bromées et iodées irrétrécissables en tous états qui consiste en :

1° Neutralisation de l'acide restant dans les laines chlorées, bromées, iodées, pour l'éliminer complètement.

2° Traitement de cette laine par un bain à base de sels à acides faibles tels que carbonates, borates, silicates, sels minéraux basiques, etc. ; ou de sels organiques tels que acétates, oxalates, tartrates, citrates, sulfocyanates, etc. ; des bases suivantes : potasse, soude, ammoniaque, calcium, baryum, magnésium, alumine, zinc, étain, fer, chrome, ou encore des sels alcalins ou alcalino-terreux suivants : aluminates, zincates, stannites ou stannates, qui transforment la laine chlorée, bromée, iodée, dure et non vendable en laine chlorée, bromée, iodée douce et marchande.

3° Exposition à l'air libre de la laine traitée comme ci-dessus.

La laine chlorée possède un caractère assez acide pour pouvoir décomposer l'acétate d'alumine, par exemple ; mais on ne voit pas trop bien pourquoi la fibre « conserve d'abord son toucher rude et que la douceur revient avec le temps » ; quoi qu'il en soit, c'est peut-être le moyen de compenser la perte de poids (5-7 °/₀) que la laine subit par le chlorage.

Digitized by Google

CORRESPONDANCE

A propos des synthèses de l'indigo artificiel.

Monsieur le Directeur,

Je vous prie de vouloir bien reproduire dans votre estimée *Revue* la note suivante, relative à l'article de M. Hanzlik :

L'étude critique et raisonnée d'un chapitre spécial du vaste domaine de la chimie des colorants artificiels, dans les diverses phases de son développement scientifique et industriel, est certainement une entreprise de grand mérite, à la condition essentielle toutefois, que cette étude soit faite en connaissance de cause. Les remarques critiques de M. Vàclav Hanzlik dans son étude sur l'indigo artificiel (*R. G. M. C.*, **3**, p. 170), concernant mon procédé de synthèse du carmin d'indigo, m'obligent, à mon grand regret, de mettre en doute chez l'auteur cette connaissance de cause indispensable, pour ce qui concerne les synthèses de l'indigo, car, à partir du dernier, alinéa il y a presque autant d'erreurs que de lignes.

Si M. Hanzlik avait lu le brevet qu'il critique, il aurait vu que la matière première, dans ce brevet, n'est pas le phénylglycocolle-*o*.-carboxylé comme il l'indique, mais bien le phénylglycocolle lui-même; de plus, j'ai indiqué expressément que la synthèse n'était pas possible avec l'acide sulfurique concentré, mais que la présence d'anhydride libre était indispensable.

L'auteur se trompe également en disant que le carmin d'indigo *n'a pas de valeur*; les hommes du métier savent fort bien que la B. A. S. F. a lancé dans le commerce du carmin d'indigo préparé en partant de l'indigo synthétique. Si les *Farbenfabriken* d'Elberfeld se sont abstenus de lancer le carmin d'indigo préparé d'après mon procédé, le motif n'est certainement pas celui que M. Hanzlik admet dans son étude.

Recevez, etc.

Dr Bernhard Heymann.

Elberfeld, 17 mai 1899.

Nous avons communiqué cette lettre à notre collaborateur et voici ses réflexions :

Je reconnais mon erreur en ce qui concerne le procédé de M. Heymann, qui s'applique non à l'acide glycocolle carbonique, mais bien au glycocolle même. Quant au carmin d'indigo, je maintiens mon appréciation que ce produit, comparé à l'indigo lui-même, n'a qu'un intérêt très relatif. Si la raison pour laquelle la maison Bayer ne met pas dans le commerce le carmin d'indigo n'est pas le peu d'importance de ce produit, c'est que sans doute elle n'a pas pu rendre encore pratique et économique le procédé de M. Heymann. Ce procédé *n'a donc pas de valeur au point de vue industriel*, et il n'est autre chose actuellement qu'un essai ingénieux, mais infructueux, *de contourner* le brevet de M. Heymann. Je n'ai pas dit autre chose dans mon article et les remarques peu obligeantes de M. Heymann ne semblent pas justifiées.

V. Hanzlik.

LA CELLULOSE

ÉTUDE DE LA CELLULOSE AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET DE SES RAPPORTS AVEC L'HISTOIRE NATURELLE ET LES USAGES INDUSTRIELS

Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.

(5e article.)

Dosage des constituants secondaires. — *a*) Le *méthoxyl* ($O.CH^3$) est dosé par la méthode, aujourd'hui bien connue et par le fait normale, de Zeisel. On fait bouillir la substance de la fibre avec l'acide iodhydrique, on lave l'iodure de méthyle obtenu dans un appareil de construction spéciale, pour enlever des traces d'acide iodhydrique, puis on le fait passer dans une solution alcoolique de nitrate d'argent avec lequel il réagit pour former l'iodure d'argent. On fait passer en même temps un courant d'acide carbonique dans la fiole à réaction et à travers l'appareil tout entier, de manière que l'iodure de méthyl puisse être continuellement entraîné et décomposé quantitativement.

Le calcul du méthoxyl en partant de l'iodure d'argent est des plus simples ($AgI=O.CH^3$).

Nous sommes en droit de regarder ce constituant de la molécule de lignocellulose comme une constante caractéristique, et sa détermination est donc importante. Sa parenté constitutionnelle sera discutée plus tard.

b) *Le résidu $CO.CH^2$.* — Dans un grand nombre de décompositions de la substance de la fibre, il se forme de l'acide acétique. Le maximum de rendement est obtenu dans le procédé de décomposition par la digestion avec l'acide nitrique étendu. Comme il se forme aussi en quantité considérable lorsqu'on dissout la fibre dans l'acide sulfurique à froid, qu'on étend d'eau et qu'on distille, il doit être regardé, en pareil cas, comme un produit de l'hydrolyse et non de l'oxydation de la cellulose. Le problème de sa parenté constitutionnelle sera discuté en

Digitized by Google

lieu opportun. Nous pouvons passer sous silence le dosage de l'acide dans ce dernier cas, mais il est nécessaire de décrire la méthode par laquelle il est évalué après avoir été libéré par le traitement à l'acide nitrique. La quantité pesée de la fibre est placée dans une fiole et traitée par quatre fois son poids d'acide nitrique à 5 %. Elle est digérée pendant 5-6 heures à 90°, la fiole étant chauffée au bain-marie et munie d'un condenseur vertical. Le lignone étant entièrement résolu, on décante la solution acide, et on lave le résidu fibreux à l'eau chaude. On la digère ensuite avec 5 % sur le poids de la fibre originale de carbonate de sodium dissous dans très peu d'eau, ce qui complète la séparation des dérivés lignoniques. La solution et les lavages sont ajoutés au liquide acide primitif. Il devient nécessaire maintenant de détruire les résidus d'acide nitrique avant la distillation ayant pour but d'obtenir l'acide volatil. Pour cela, on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique au liquide dans la fiole, qu'on fait digérer alors pendant quelques heures sur du fer métallique. Ensuite on fait bouillir la solution pendant quelque temps, la fiole étant mise en communication avec un condenseur vertical. On ajoute alors de l'urée et on distille, en ayant soin que l'acide sulfurique soit présent en léger excès. Pour chasser complètement l'acide acétique, il est nécessaire de distiller le plus possible du contenu de la fiole et de répéter la distillation au moins deux fois, ajoutant à la fiole un certain volume d'eau et recueillant un volume égal de liquide distillé.

On ajoute à ce dernier une certaine quantité d'eau pour avoir un volume déterminé et on titre. On en prend une partie et on l'examine pour les acides nitrique et nitreux. S'ils sont absents, on peut prendre le nombre de la titration comme représentant l'acide acétique. Autrement, il faut traiter de nouveau une portion du liquide distillé pour l'élimination des acides de l'azote. Dans ce but, on l'acidifie par l'acide sulfurique, et digéré pendant quelques minutes avec un couple cuivre-zinc. La solution est alors décantée et distillée, comme ci-dessus, en présence d'un léger excès d'acide sulfurique.

Ces déterminations d'acide acétique sont destinées à contribuer d'une manière importante à la solution de problèmes constitutionnels, et l'élève doit se familiariser avec tous les détails du procédé assez laborieux que nous venons de décrire.

Dans certains cas, d'autres acides volatils peuvent se former. Il est bon de contrôler les résultats en essayant qualitativement le liquide distillé et, dans le cas où il y aurait des indications de la présence d'autres acides, de l'acide formique par exemple, il faut redistiller une portion sur l'acide chromique et titrer de nouveau.

Les liquides distillés peuvent aussi être divisés, une portion étant titrée, et l'acide dans l'autre portion converti en sel d'argent dont on dose l'argent.

Ayant ainsi décrit en termes généraux les groupes constituants des lignocelluloses typiques, et plus spécialement les méthodes de les doser quantitativement, directement ou indirectement, il est nécessaire de faire remarquer que rien jusqu'ici n'a été dit sur le mode d'union de ces groupes dans la substance de la fibre. Les faits qui se rapportent à cette portion du sujet seront relatés en temps et lieu. Il suffit pour le moment de se rappeler que nous avons affaire, sur une base empirique, aux constantes chimiques bien établies de la lignification, constantes pour une lignocellulose donnée, mais variant considérablement d'un nombre à l'autre de ce groupe si répandu et si diversifié de constituants végétaux. Le conseil ne sera pas non plus déplacé en cet endroit de se tenir sur ses gardes contre l'idée que les groupes ci-dessus décrits sont séparés l'un de l'autre d'une manière bien tranchée. A mesure que l'élève se familiarisera avec le sujet, il trouvera que les groupes constituants empiètent les uns sur les autres, non sans suggestions de rapports génétiques probables.

Pour le moment, nous nous en tenons strictement au point de vue empirique, en faisant suivre un exposé systématique de la fibre de jute, considérée comme lignocellulose typique.

La FIBRE DU JUTE est le tissu libérien isolé de plantes de l'espèce *Corchorus* (ordre des Tiliacées), plante annuelle de croissance rapide, atteignant habituellement une hauteur de 10 à 12 pieds (3 mètres-3^{m},60) pendant les quelques mois nécessaires dans le climat indien pour la maturation de la plante. Cette grande longueur de tige est atteinte sans qu'il se produise de branches et la séparation de l'aubier du bois et de l'écorce est une opération manuelle des plus simples. Les plantes, après avoir été coupées, sont immergées pendant une courte période dans l'eau stagnante ; chaque tige est alors manipulée individuellement ; le bois étant brisé, l'aubier est facilement enlevé et débarrassé par le lavage de l'écorce cellulaire amollie. La fibre est livrée au commerce en grandes longueurs ou filaments représentant presque la longueur entière de la tige mère. Comme cependant la partie inférieure, 0^{m},15 à 0^{m},20 à partir de la racine, est plus ou moins réticulée, elle est coupée, et ces tronçons rejetés constituent les « Butts » ou coupures du jute, qui trouvent un emploi considérable comme matières premières dans certaines qualités de papier d'emballage. La fibre textile dans les meilleures qualités varie du brun au gris argenté. Les fibres individuelles en éléments de tissage (filaments) sont des structures complexes : la section transversale démontre que ce sont des faisceaux de fibres ultimes dont le nombre varie de 7 à 20. La fibre ultime elle-même est courte, 2 à 3 millimètres : sa section est circulaire ou polygonale avec un canal central quelquefois presque oblitéré à cause de l'épaississement de la paroi cellulaire. Ces fibres de l'aubier sont étirées en pointe vers les extré-

Digitized by Google

mités et agencées par apposition pour former le filament complexe ou faisceau.

Les fibres ou filaments se trouvent quelque peu agglomérés et endurcis à cause de la forte pression sous laquelle les balles sont formées et aussi en partie à cause de la présence dans le tissu de corps mucilagineux ou pectiques (résidus parenchymateux, etc.). Le jute exige donc un traitement adoucissant comme préliminaire aux opérations préparatoires du filateur. On écarte les filaments au sortir des balles, on enlève la poussière et on passe par une série de lourds cylindres cannelés briseurs, en arrosant en même temps avec de l'eau et de l'huile de baleine. Ce traitement facilite beaucoup la subdivision et l'étirage des fibres dans les procédés du peignage et de la filature. Pour les recherches de laboratoire, la fibre peut être débarrassée des matières étrangères par une ébullition dans de faibles solutions de carbonate de sodium, suivie d'un bon lavage pour enlever les matières insolubles et d'une trituration dans un courant d'eau pour écarter les résidus de parenchyme cortical.

La fibre ainsi obtenue est un peu rude au toucher, de la couleur déjà décrite et douée d'un certain éclat.

Sa densité est de 1,436 (Pfuhl), 1,587 après purification dans des solutions alcalines (Cross et Bevan).

Les résultats suivants d'analyses immédiates de différents spécimens sont fournis par Hugo Möller (*Pflanzen faser*, p. 59).

	FIBRE LONGUE		Coupures brunes.
	Échantillon presque incolore.	Couleur gris jaunâtre.	
Cendre	0,68	»	»
Eau	9,93	9,64	12,58
Extrait aqueux	1,03	1,63	3,94
Graisse et cire	0,39	0,32	0,45
Cellulose	64,24	63,05	61,74
Substances incrustantes et constituants pectiques par différence.	21,41	25,36	21,29

Pour pouvoir comparer ces résultats — principalement en ce qui concerne la cellulose — avec ceux des auteurs consignés dans le texte, il faut réduire les nombres à la matière considérée comme sèche (c'est-à-dire multiplier par 1,1).

Les auteurs n'ont pas isolé l'acide pectique de la substance de la fibre proprement dite, mais les « coupures » en contiennent souvent une quantité considérable.

Composition. — Les constituants inorganiques se montent à 0,8-2,0 % et s'obtiennent par la combustion de la fibre sous la forme de cendre de couleur brunâtre, dont les éléments prépondérants sont la silice (35 %), la chaux (CaO, 15 %) et l'acide phosphorique (P^2O^5, 11 %). Le manganèse s'y trouve aussi, généralement en petite quantité (Mn^3O^4, 0,75 %).

La partie organique, ou substance de la fibre proprement dite, est un peu variable dans sa composition ; les nombres ci-dessous représentent l'écart moyen de ces variations.

C..... 46,0 — 47,0 %
H..... 6,3 — 5,8 %

En traitant de la *substance* de la fibre du jute (nous distinguons en ce moment de la fibre elle-même), les résultats se rapportent à la substance considérée comme sèche (100°) et, dans les cas où les résultats en seraient sérieusement affectés, comme débarrassée de cendres.

Au point de vue « statistique », la substance de la fibre peut donc être représentée par la formule empirique $C^{12}H^{18}O^9$. Les faits ne manquent pas pour soutenir la thèse que la lignification est un procédé intrinsèque de modification de la cellulose, et on pourrait par conséquent conclure qu'il s'agit d'un procédé de déshydratation : $C^{12}H^{20}O^{10} - H^2O = C^{12}H^{18}O^9$.

Comme exemple du sens superficiel de pareils rapports numériques, nous citerons ici les rapports obtenus par A. Pears en cultivant le jute sous les conditions de croissance plus artificielles d'une serre chaude dans ce pays (Angleterre). Il obtint une croissance normale de la plante en ce sens que la graine recueillie donna, la seconde année de culture, une proportion très satisfaisante de germination, et que des deux récoltes de bons échantillons de la fibre de l'aubier furent séparés par la méthode usuelle. La composition de ces spécimens fut établie par les nombres suivants :

	Fibre produite en 1892	Fibre produite en 1893
C	43,0	43,5
H	»	6,1

Pour compléter les renseignements sur ces cultures artificielles de la fibre, nous extrayons du mémoire original les déterminations numériques suivantes :

CONSTITUANTS et réactions.	MÉTHODE	Jute produit en Angleterre (1892)	Fibre normale.	
Humidité	Séchage à 100°	11,4	10,3	
Constituants inorganiques	Cendre	1,6	1,2	Perte de poids.
Hydrolyse alcaline	Solution NaOH 1 %.	14,8	8,0	
	(1) 10 m. d'ébullition.	20,0	18,0	—
	(2) 60 m. d'ébullition.			
Mercerisation	Solution NaOH, 20 % à froid	12,2	8,0	—
Résolution par l'ac. nitrique.	5 % HNO^3. Aq	37,0	37,0	Résidu oxycellulose.
	8 heures à 700°			
Cellulose	Chloruration ac	75,2	75,0	
Absorption du chlore	*J. Chem. Soc.*, 55, 199.	13,7	16,6	
Absorpt. d'iode.	Excès de $\frac{1}{10}$ solution normale dans KI	6,0	6,0	
Nitration	Vol. égaux de HNO^3 1,5; H^2SO^4 1,82	130,0	145,0	
Réaction ferricyan. ferrique.	*J. Soc. Chem. Ind.*, 1893	133,0	124,0	Augment. de poids sous condit. égales.
Réaction thiocarbonate	*J. Chem. Soc.*, 1893, 837	45,0	45,0	Pour cent de fibre non dissoute.
Carbone p. 100	Combustion avec CrO^3 et H^2SO^4	43,0	46,5	

Digitized by Google

La table précédente contient les résultats d'un plan de recherches plus étendu qu'il n'est nécessaire dans la pratique. Toutefois, ils ont la valeur de constantes, car ils dépendent de propriétés bien définies de la substance de la fibre. C'est une amplification du plan adopté par Webster (*J. chem. Soc.*, **43**, 23) travaillant en collaboration avec les auteurs, et aussi de celui indiqué par les auteurs dans les *Reports Col. and Indian Exhibition*, 1886.

Pour la fibre obtenue en 1893 de la semence récoltée de la plante ci-dessus, les constantes suivantes furent déterminées (*J. Chem. Soc.*, 1894, 471).

	C	H
Composition élémentaire. ..	43,5	6,0
Rendement en furfural.....	8,55 %	
Chlore absorbé.....	15,0 %	

Le fait le plus remarquable, dans ces résultats, c'est la conservation des caractères essentiels de la lignocellulose, malgré une déviation aussi considérable dans la composition élémentaire.

Malgré cette grande divergence dans la composition, la substance de la fibre montrait tous les caractères essentiels de constitution du produit ordinaire. La différence observée est donc pour la plus grande partie attribuable à l'hydratation et la lignification est donc bien certainement un procédé qui est indépendant des conditions de déshydratation.

Les lignocelluloses, cependant, dans les conditions normales de croissance, sont déshydratées progressivement et par conséquent dans presque tous les cas sont caractérisées par un haut pourcentage de carbone (46-51). Ces considérations nous conduisent à la question générale des rapports de la fibre du jute à l'eau.

La fibre du jute et l'eau. Hydrates de lignocelluloses. — *L'humidité hygroscopique* du jute ordinaire varie, sous des conditions atmosphériques normales, de 9 à 12 %, cette variation étant, bien entendu, dépendante de la température et du degré de saturation de l'air par la vapeur aqueuse. Dans une atmosphère saturée aux températures ordinaires, le jute absorbe 23 % d'humidité.

L'hydratation de la substance de la fibre, sa combinaison définie avec des molécules de H^2O, est déterminée sous des conditions qui seront exposées dans des sections ultérieures.

Solutions de lignocelluloses. — La fibre du jute est attaquée et dissoute par les dissolvants déjà décrits, à savoir :

1° Le chlorure de zinc, solution aqueuse concentrée;

2° Le chlorure de zinc, solution dans HCl;

3° Les solutions de cuprammonium.

De ces solutions, la lignocellulose est précipitée par l'addition de l'eau (1 et 2) et par l'acidification (3) à l'état d'hydrate gélatineux; toutefois, la précipitation est incomplète, la proportion restant en solution variant de 12 à 25 % suivant les conditions de solution. Il n'y a cependant aucune différence dans les réactions entre les fractions solubles et insolubles, et l'analyse démontre qu'elles ont toutes les deux la même composition empirique que la substance de la fibre originale. Ainsi, quoique la lignocellulose soit un complexe de différents groupements, elle se comporte sous ce rapport comme un produit homogène, et le lien qui les unit n'est pas brisé par de simples réactions hydrolytiques

Dans le cas du réactif ZnCl.HCl, la substance de la fibre est successivement hydrolysée lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps. Ce qui est démontré par les déterminations suivantes de la proportion de la lignocellulose reprécipitée d'une pareille solution :

a. Précipitation immédiate : précipité = 78,4 % de l'original.

b. Après 16 heures : précipité = 29,4 % de l'original.

Réactions qualitatives et identification des lignocelluloses. — Tandis que les réactions des celluloses sont pour la plupart négatives, le jute (et les lignocelluloses en général) se distingue par un nombre de réactions caractéristiques. Outre celles déjà décrites comme donnant lieu à des dosages quantitatifs, les suivantes sont les plus importantes :

1° Les *sels d'aniline* (et beaucoup de bases aromatiques) en solution aqueuse colorent la fibre en jaune d'or foncé.

2° Les *couleurs dérivées de la houille* en général se combinent aisément avec les lignocelluloses. En colorant les sections et parties de plantes pour l'observation microscopique, les lignocelluloses sont teintes par le plus grand nombre de couleurs dérivées de la houille. Dans le fait, leurs affinités pour les matières colorantes sont semblables à celles des fibres animales, la soie et la laine, quoiqu'elles en diffèrent radicalement, non seulement par leur constitution, mais aussi par le fait qu'elles ne contiennent pas d'azote (groupe NH^2).

3° Le *phloroglucol*, en solution dans l'acide chlorhydrique, donne la vive coloration fuchsine qui caractérise les pentaglucoses. Le réactif se prépare en dissolvant le phénol jusqu'à saturation dans HCl aq. (densité 10,6).

4° L'*iode* est absorbé de ses solutions dans l'iodure de potassium en grandes quantités, avec production sur la fibre d'un brun foncé.

5° Le *chlore* se combine avidement avec la fibre, ainsi qu'il a été décrit; la chloruration est rendue évidente par le traitement avec la solution de sulfite de sodium, qui développe une vive coloration fuchsine. Cette réaction est *caractéristique*. D'autre part, la fibre peut être employée comme réactif pour l'identification du chlore, ou dans certains cas peut être employée pour absorber ce gaz.

6° Le *chlorure ferrique* colore la substance de la fibre en vert foncé, la réaction étant due à des traces de tannin.

7° Le *ferricyanure ferrique*, la solution rouge

Digitized by Google

obtenue en mélangeant le chlorure ferrique et le ferricyanure de potassium en proportions équivalentes, donne une réaction extrêmement caractéristique (elle sera décrite plus loin en détail). La substance de la fibre décompose rapidement ce corps pour former du « bleu de Prusse », la matière colorante étant absorbée par la fibre en quantité considérable (50 % de son poids).

8° L'*acide chromique*, en solution aqueuse, se combine avec la lignocellulose et se réduit ensuite très lentement pour passer à l'état d'oxyde intermédiaire ($C^2O^3.CrO^4z$).

9° Le *permanganate de potassium* est rapidement réduit, le MnO^2 produit teignant la fibre en brun foncé. Après le traitement à l'acide sulfureux qui enlève l'oxyde, on trouvera que la lignocellulose a été blanchie par le traitement. En le répétant une ou deux fois avec la solution diluée de $KMnO^4$, on obtiendra la lignocellulose d'une couleur crème ou gris blanchâtre, la perte de poids provenant du blanchiment étant petite (2-4 %).

Composés de la lignocellulose du jute. — La substance elle-même de la fibre étant une cellulose complexe ou composée et susceptible de décomposition : *a*) par le traitement hydrolytique, dans lequel cependant l'union des groupes constituants est maintenue, et *b*) par des réactifs qui attaquent sélectivement les groupes constituants, il est clair qu'il n'y a qu'un petit nombre de préparations qui peuvent être regardées comme des composés de la molécule de lignocellulose prise dans son ensemble. Nous décrirons d'abord ceux qui résultent de réactions des groupes OH. Ceux-ci sont plus actifs que dans les celluloses. Nous avons déjà fait remarquer que la fibre se combine aisément avec les matières colorantes. Les phénomènes relatifs à la teinture étant aujourd'hui bien établis, comme étant le résultat de l'action mutuelle des groupes susceptibles de former des sels dans la fibre et de la matière colorante, c'est-à-dire une sorte de double décomposition, nous pouvons conclure, de l'affinité considérable et très générale des lignocelluloses pour les matières colorantes dérivées de la houille, qu'elles contiennent des groupes OH de fonction à la fois basique et acide, et ayant une tendance à réagir beaucoup plus prononcée que les celluloses.

Absorption des acides et des alcalis en solution étendue. — Ce phénomène, déjà décrit comme étant une propriété des celluloses, est beaucoup plus prononcé dans la fibre du jute. Les absorptions suivantes ont été déterminées par les auteurs en employant des solutions normales des réactifs respectifs :

Acide chlorhydrique normal. — (*a*) Fibre digérée avec 8 fois son poids de solution, 10 minutes à 15° ; (*b*) avec 20 fois son poids.

	(*a*)	(*b*)
HCl absorbé.	0,85	1,1 % sur la substance de la fibre.

Solution normale d'hydrate de sodium. — Fibre digérée avec 20 fois son poids de solution.

	(*a*)	(*b*)
Na^2O absorbé.	3,0	3,6 % sur la substance de la fibre.

Il faut noter que le rapport moléculaire des absorptions est approximativement celui observé dans le cas du coton, c'est-à-dire 3HCl : 10NaCH.

L'action hydrolysante des alcalis (*a*) *et des acides non oxydants* (*b*) peut être regardée comme une extension de ce phénomène. *a*) Les alcalis et les composés alcalins en solution aqueuse attaquent la substance de la fibre dans le rapport de leur activité hydrolysante et saponifiante, et comme, dans l'action des dissolvants déjà décrits, la lignocellulose est attaquée dans son ensemble. Dans la comparaison systématique des fibres végétales (c'est-à-dire des celluloses composées), il est important de déterminer leur résistance relative aux traitements alcalins sous des conditions normales. Il est d'usage, dans ce but, de déterminer la perte de poids éprouvée par la fibre en la faisant bouillir dans une solution d'hydrate de sodium à 1 % : 1° pendant 5 minutes ; 2° pendant 60 minutes. Sous ce traitement, le jute perd en moyenne :

(I)	(II)
8,0	10.0

Il n'y a aucun changement dans la composition de la substance de la fibre, la portion dissoute montrant les propriétés essentielles de la fibre originale. Elle est précipitée en partie lorsqu'on acidifie la solution, et le précipité gélatineux montre les réactions caractéristiques de cette fibre dont la structure et les propriétés physiques ne sont que faiblement altérées par le traitement.

A des températures bien au-dessus de l'ébullition, l'action de la solution alcaline étendue (1-3 % de Na^2O) suit un autre cours ; la noncellulose est attaquée et convertie en dérivés solubles et les faisceaux fibreux sont plus ou moins désintégrés. Un procédé semblable est dans le fait adopté sur la grande échelle pour la préparation de la pâte de papier (cellulose) au moyen des lignocelluloses.

b) Lorsqu'on digère la fibre avec des solutions étendues des acides minéraux à 60-80°, la lignocellulose est également dissoute progressivement, la perte de poids éprouvée par la fibre étant proportionnelle à l'activité hydrolysante de l'acide et aux conditions de la digestion. Dans ce cas aussi, la lignocellulose est attaquée en bloc, le résidu insoluble fibreux conservant les caractères essentiels de la fibre. La portion dissoute peut être isolée — quand on se sert de l'acide sulfurique (5-7 %) comme acide hydrolysant — en neutralisant la solution par le carbonate de baryum, filtrant et évaporant à sec. La modification soluble de la substance de la fibre s'obtient à l'état de masse amorphe, brune et

Digitized by Google

gommeuse, ayant la même composition empirique que la fibre originale.

Après une digestion prolongée avec les acides étendus (5-7 % de H^2SO^4), la perte de poids éprouvée par la fibre atteint un maximum à environ 30 %. Comme résultat de ce traitement, la fibre est désintégrée, le résidu se présentant sous forme d'une masse de fragments cassants. Il est à noter que la désintégration n'est pas une dissection progressive des fibres élémentaires, telle qu'elle résulte des digestions alcalines ci-dessus décrites, mais qu'elle est le résultat d'un changement dans les propriétés de la substance même de la fibre; cette désintégration est caractérisée par la rupture des faisceaux fibreux ou filaments.

Nous citerons les résultats suivants :
Fibre digérée avec 7 p. et H^2SO^4.

1° 18 h. à 60-80°,	perte de poids :	12,0 %
2° 12 h. à 80-90°,	—	9,7 %
3° 42 h. à 80-90°,	—	23,0 %

L'étude des produits de (3) a donné les résultats suivants :

a. Soluble. On a isolé en neutralisant par $BaCO^3$. On a évaporé, dissous le résidu dans l'alcool, évaporé de nouveau et séché à 105°. La combustion a donné :

			Calc. $C^{12}H^{18}O^9$
C.....	46,29	46,08	47,05
H.....	5,75	5,65	5,88

Cette substance a donné avec Cl le chlorure quinonique caractéristique et par l'ébullition avec HCl le furfural.

Lorsqu'on ajoute l'acétate de phénylhydrazine à la solution concentrée du produit et qu'on chauffe à 90°-100°, il se forme un ozazone; il se sépare sous forme de coagulum à couleur vert jaunâtre, caractéristique. Après lavage et séchage, le produit peut être purifié par solution dans le toluène, solution qui donne des cristallisations satisfaisantes. On a aussi obtenu une série de ces composés ayant des points de fusion variant de 110 à 130° et contenant de 15 à 17 % d'azote. Leur relation avec la substance fibreuse originale n'a pas été déterminée.

b. Insoluble. Le résidu cassant fibreux a donné la réaction caractéristique avec le chlore, et la cellulose isolée par la méthode ordinaire était égale à 75 % du poids du produit.

Par l'action d'un acide étendu (1 % H^2SO^4) à 150°-160°, la substance de la fibre se résout en *a*) produit soluble contenant dans le fait tous les furfuroïdes et *b*) un résidu insoluble composé de cellulose et des groupes lignone en union condensée.

L'action des acides se continue, comme il a été dit, jusqu'à ce qu'elle atteigne une limite déterminée par les efforts concurrents de la condensation. Si on lave alors la fibre et qu'on la fasse bouillir peu de temps dans une solution alcaline, elle devient de nouveau susceptible à l'attaque des acides hydrolysants en se convertissant de nouveau en dérivés solubles.

Si l'on fait bouillir les solutions acides, le produit en solution se décompose avec formation de furfural et d'acide acétique. Lorsqu'il se forme à des températures au-dessous de 70°, il peut être regardé comme un hydrate soluble de la lignocellulose, ou pour mieux dire un dérivé de poids moléculaire inférieur dans lequel les groupements caractéristiques de la molécule mère sont maintenus.

Solutions concentrées des hydrates alcalins. — Les changements structuraux produits dans la fibre par le traitement avec des solutions de soude caustique de force mercerisante (15-30 % NaOH) sont remarquables. Les faisceaux-fibres sont plus ou moins résolus; la paroi cellulaire des fibres individuelles subit un épaississement considérable, tel que le canal central est presque oblitéré. Les effets visibles de ces changements intimes sont : 1° un rétrécissement dans la longueur des filaments (15-20 %); 2° un raffinement considérable des unités de filature; 3° les filaments prennent un contour ondulé et rugueux comme dans la laine.

Nous citerons les résultats suivants de l'expérience : 80,35 gr. fibre (séchée à l'air) traitée avec 300 c.c. d'une solution de NaOH à 25 % 6 h. à froid, lavée, acidifiée, lavée et séchée; poids séchée à l'air : 75,5 gr. Perte de poids 6 %. Rétrécissement en longueur de $1^m,30$ à $1^m,10$, c'est-à-dire 17 %.

Une longue série d'expériences sur des spécimens normaux de la fibre brute, en variant les conditions — par ex. la concentration de l'alcali, 15 à 33 % NaOH, durée du traitement 5 m. à 48 h., — indiqua une perte moyenne du poids de 12,0 %, avec de légères variations au-dessus et au-dessous de ce chiffre moyen. Le même spécimen de jute perdit 11,9 % lorsqu'on le fit digérer pendant 48 h. dans de l'alcali plus étendu (6-5 % NaOH) et 11 % lorsqu'on le fit bouillir pendant 5 m. dans de l'alcali de même concentration.

Les constantes de la cellulose de la fibre ne sont pas affectées par le traitement.

Les changements chimiques sont plus complexes qu'avec les celluloses, pour des raisons qui deviendront évidentes lorsque les rapports constitutionnels des groupes constituants de la substance de la fibre seront discutés. Empiriquement, les résultats du traitement sont les suivants :

Une certaine proportion de la lignocellulose est dissoute; mais la portion dissoute, aussi bien que le résidu fibreux, donne les réactions caractéristiques de l'original. Quand celui-ci est chloruré, on trouve que le rendement en cellulose n'est pas affecté par le traitement. Le caractère de la cellulose est cependant quelque peu modifié, puisqu'il se présente sous la forme de filaments continus et séchés; les filaments du jute ont un certain degré de cohésion. Jusque-là, il y a une ressemblance générale avec les changements produits dans la cellulose du coton par la mercerisation, c'est-à-dire que ce sont en grande partie des *changements d'hydratation*. D'autre part, les différences sont mises au jour lorsque l'alcali-lignocellulose est exposé à l'action du bisulfure de carbone.

Digitized by Google

La réaction du thiocarbonate qui s'ensuit est d'une nature remarquable. La lignocellulose est gélatinisée plus ou moins dans cette réaction, mais lorsqu'elle est traitée par l'eau elle ne forme pas une solution homogène, mais il y a un gonflement énorme, l'hydratation pouvant aller jusqu'à des limites presque indéfinies. Nous citerons les résultats suivants d'une expérience :

4,5 grammes de fibre traitée par un excès d'une solution à 12 °/₀ de NaOH, exprimée et exposée à CS^2 (2 gr.) dans un flacon à émeri pendant vingt-quatre heures. Traitée par l'eau, la fibre gélatinisée occupait un volume de 300 centimètres cubes, et, pour séparer la fibre non dissoute, il fallut étendre jusqu'à 750. On fit les déterminations suivantes :

a)	Fibre non dissoute	42,7
b)	— dissoute reprécipitée par HCl	43,3
b')	— soluble après acidification	14,0

a) donna la réaction de la substance fibreuse originale.

b) ne donna qu'une légère réaction avec Cl et Na^2SO^3.

b') était principalement composé du corps donnant le furfural.

Les expériences suivantes méritent aussi d'être citées :

1° 10 gr. de jute brut (avec 10 °/₀ d'humidité), purifié par l'ébullition dans une solution étendue de Na^2CO^3, lavé, exprimé et placé dans un flacon avec 4 gr. CS^2. Après diffusion complète, on a traité par 25 c.c. de NaOH à 15 °/₀ et abandonné pendant 48 h.

Produit insoluble (après purification), 7,053 gr. (sec); rendement sur 9 gr. (sec), 78,4 °/₀. La distillation (HCl) donna 4,1 de furfural.

2° Conditions exactement les mêmes que dans 1° avec lequel il était comparatif au point de vue de la variation de la réaction, c'est-à-dire que dans ce cas le jute fut d'abord traité par NaOH, et ensuite traité en vase clos par 4 gr. de CS^2.

Produit insoluble 7,004 = 77,8 °/₀. La variation fut donc sans effet. La portion séparée par filtration du résidu insoluble fut traitée par l'acétate de zinc en excès, qui a l'effet de précipiter les constituants dissous. Le précipité fut alors décomposé par HCl en excès, et les produits de la fibre, maintenant insoluble, furent lavés, purifiés, séchés et pesés. Poids 0,90. La distillation avec HCl donna 0,031 gr. de furfural, la partie séparée par filtration de ce produit insoluble n'en donna point.

La fibre non dissoute fut chlorurée et la cellulose séparée par la méthode ordinaire; 5,728 gr. furent obtenus, c'est-à-dire 81,8 °/₀ de la lignocellulose originale. Les résultats sont comme suit :

Les groupes donnant naissance au furfural ont été attaqués; le rendement total de l'aldéhyde est réduit de 50 °/₀, la réduction affectant principalement la portion *hydrolysée* et *dissoute*. La cellulose est restée intacte, les groupes kéto R. hexène aussi. La portion dissoute paraît être la β-cellulose et le constituant furfuralique du lignone.

3° Les conditions ci-dessus furent maintenues, avec variation de la durée de l'action, de l'alcali qu'on laissa agir 48 heures avant d'ajouter le CS^2. Voici les résultats :

Fibre insoluble	6,82 gr.	= 75,8 °/₀
Donnant cellulose après (HCl)	5,76 gr.	= 64 °/₀ de l'original.

Donc, sous des conditions identiques en ce qui concerne les réactifs, les résultats sont indépendants du mode d'opérer.

La réaction demande une étude plus approfondie, car elle paraît susceptible de jeter du jour sur le véritable mode d'union des groupes constituants dans la lignocellulose.

Toutefois, les résultats ne sont nullement constants, mais ils varient considérablement avec les conditions du traitement. Les causes de ses variations gisent dans le caractère complexe de la lignocellulose. Dans les celluloses, les propriétés alcooliques prédominent; dans les lignocelluloses, la présence des groupes phénoliques OH, des groupes CH^3CO et $CH^3CO.O$ et de l'oxygène cétonique doivent modifier en grande partie les fonctions alcooliques des groupes cellulosiques OH. Ils existent dans le fait en union condensée avec ces groupes plus négatifs et cette union n'est qu'en partie résolue en certaines directions, et cimentée davantage dans d'autres, par le traitement alcalin. Il est probable que l'alcali peut avoir l'effet d'intensifier la condensation et la synthèse des groupes aldéhydiques.

Il est évident d'autre part que la molécule tout entière est affectée de telle sorte que l'entrée des molécules d'eau puisse s'effectuer, et le résultat principal de la réaction est l'hydratation de la lignocellulose. C'est ce point de vue qui nous amène à décrire la réaction sous le titre de « composés de la lignocellulose ». L'hydrolyse qui l'accompagne est un résultat secondaire dont il sera fait mention plus tard.

Composés de la lignocellulose avec les sels métalliques. — Il s'agit toujours de ces réactions synthétiques de la lignocellulose (groupes OH) qui ont lieu en présence de l'eau. Les composés qui en résultent sont nécessairement de caractère variable et mal défini, à cause de la nature complexe de la lignocellulose, de la tendance à une réaction sélective avec ses groupes constituants et par conséquent d'une hydrolyse partielle.

Les combinaisons déjà décrites comme ayant lieu avec l'alcali et les acides non oxydants sont, comme on le voit, de nature faible et transitoire. Avec beaucoup des sels des métaux lourds, les réactions sont plus prononcées, mais elles sont aussi d'un ordre trop peu défini pour n'exiger qu'une mention passagère. Généralement, la réaction n'a lieu qu'avec les sels qui subissent une dissociation prononcée en entrant en solution dans l'eau, et lorsque la dissociation est exagérée par les substances de la fibre. Les lignocelluloses ne sont qu'un cas particulier de la théorie générale de l'action des « mordants », leurs combinaisons avec les oxydes « mordançants » étant semblables à celles de la cellulose

Digitized by Google

et n'en différant que par la plus grande proportion des oxydes absorbés.

Il existe cependant une réaction d'ordre spécifique déjà mentionnée et qui mérite une description détaillée; nous voulons parler de la réaction entre la lignocellulose et le ferricyanure ferrique.

Cette réaction a été décrite dans un mémoire des auteurs dans le *J. Soc. Chem. Ind.*, 1893. Nous en reproduisons la partie expérimentale avec certaines modifications de peu d'importance.

UNE RÉACTION DES LIGNOCELLULOSES ET LA THÉORIE DE LA TEINTURE. — La solution rouge obtenue en mélangeant des solutions aqueuses de chlorure ferrique et d'un ferricyanure alcalin et qu'on peut regarder comme contenant du ferricyanure ferrique, réagit, comme on sait, avec les composés organiques facilement oxydables, les oxydant et se réduisant lui-même au mélange de cyanures d'un degré inférieur d'oxydation, c'est-à-dire au bleu de Prusse et autres corps similaires (Watts, *Dict.* II, 248). Les réactions de cette solution avec les lignocelluloses, et notamment avec le jute, sont remarquables et caractéristiques. Non seulement la conversion en couleur bleue est très considérable en proportion du poids de la substance de la fibre, mais la matière colorante est déposée à l'intérieur de la fibre de telle manière qu'elle produit l'effet d'une teinture homogène. Ainsi, si cette fibre, convenablement purifiée par une ébullition préalable dans une solution alcaline étendue et un lavage, est plongée dans une solution demi-décinormale du réactif (préparée en mélangeant des solutions décinormales, des réactifs en volumes égaux), la substance de la fibre se teint rapidement en noir intense avec un gain de poids de 20-50 %, et la fibre ainsi teinte examinée sous le microscope est d'un bleu transparent intense, avec tous les caractères d'une « solution solide » de la matière colorante.

Voici un compte rendu sommaire des résultats d'observations quantitatives. Dans notre première série d'observations, nous avons employé une solution de chlorure ferrique contenant Fe^2Cl^6 équivalant à 0,0976 Fe^2O^3 dans 10 c. c. et une solution équivalente de ferricyanure. Cinq portions égales, pesant chacune 2,762 gr. de fibre de jute furent traitées avec le mélange des solutions ci-dessus en volumes égaux, dans les proportions et avec les résultats consignés dans la table suivante :

Volumes de solution.		Augmentation de poids.	Augmentation % de fibre.	Fe^2O^3 ajouté comme Fe^2CN^6.	Fe^2O^3 fixé comme cyanure bleu.
Chlorure ferrique.	Ferricyanure.				
c.c.	c.c.				
10	10	0,135	6,7	0,195	0,123
20	20	0,489	17,7	0,390	0,230
30	30	8,768	27,8	0,585	0,373
40	40	1,025	37,3	0,781	0,510
50	50	1,161	42,0	0,976	0,601

On notera que le Fe^2O^3 fixé par la fibre est proportionnel à la quantité prise, à savoir approximativement deux tiers dans chaque expérience; mais l'augmentation correspondante dans le poids de la fibre, due au cyanure bleu fixé, est quelque peu variable. L'analyse démontre en effet que le cyanure varie un peu en composition dans le rapport de Fe : CN, plus considérablement sans doute à l'état d'hydratation. La cendre obtenue par l'ignition de la fibre teinte ne contient pas de constituants basiques solubles; par conséquent, il ne paraît pas y avoir fixation de K^2O (1).

Analyse du cyanure bleu fixé par la fibre. — Un échantillon de la fibre teinte en bleu sous les conditions ci-dessus et chargée approximativement à 20 % fut analysé, le total Fe étant déterminé comme Fe^2O^3 et le CN comme NH^3.

$$Fe^2O^3 = 6{,}1\,\% = 4{,}27\,Fe;\ N = 3{,}15\,\% = 5{,}85\,CN$$

d'où le rapport

$$\frac{4{,}27}{56} : \frac{5{,}85}{26} = 0{,}076 : 0{,}225$$

ou

$$Fe : CN = 1 : 3$$

Une portion de la fibre fut de nouveau traitée jusqu'à ce que l'augmentation de poids égalât 40 % et ensuite analysée avec le résultat suivant :

$$Fe^2O^3 = 14{,}0\,\% = 9{,}8\,Fe \qquad N = 9{,}3\,\%\,CN$$

$$Fe : CN\ \frac{9{,}8}{56} : \frac{9{,}3}{26} = 0{,}175 : 0{,}357 = 1 : 2$$

Par la réaction réciproque prolongée entre la substance de la fibre et le ferricyanure ferrique, le Fe''' paraît être désoxydé, et quand on épuise la substance de la fibre avec de l'alcali étendu à froid, il y a solution de ferrocyanure comme on devait s'y attendre.

Il est clair que nous avons affaire à un agrégat, au produit d'une réaction mixte; les rapports $Fe(CN)^6$ et $Fe^3(CN)^6$ déterminés comme ci-dessus pour le produit en phases successives, ne doivent pas être considérés comme autre chose que des indications approximatives de la composition de la matière colorante déposée sur la fibre.

Le mécanisme de la réaction et la question de la composition du cyanure bleu qui en résulte sont plus amplement élucidés par les expériences suivantes :

Des proportions équivalentes furent préparées comme ci-dessus et dans deux expériences avec des poids de fibre égaux, les solutions furent mélangées dans les proportions suivantes :

A..... 3 de chlorure ferrique pour 2 de ferricyanure.
B..... 2 — — —

(1) La réaction a été de nouveau étudiée par H.-C. Sherman (*J. Amer. C. S.*, 1897, **19**, 295) à propos d'analyse de céréales. Les résultats des auteurs sont confirmés et la réaction adoptée comme un critérium de pureté des celluloses isolées des lignocelluloses.

Digitized by Google

Les résultats observés, qui furent assez inattendus, sont consignés ci-dessous.

Augmentation de poids dans la fibre.	ANALYSE DU PRODUIT TEINT		
	Fe^2O^3	N	Rapport Fe : CN
%	%	%	
20	9,6	4,8	$Fe^2(CN)^6$
17	8,4	4,0	$Fe^4(CN)^{11}$

Le N dans ces analyses fut déterminé par la méthode de Kjeldahl, et dans les cas précédents par la combustion avec la chaux sodée. Il paraîtrait donc que le cyanure bleu déposé dans les premières phases de la réaction est de composition assez constante, nonobstant des variations considérables dans les proportions des réactifs dans la solution qui la fournit à la fibre, et que le rapport de Fe à CN dans le complexe de cyanure et de fibre est approximativement de 1 : 3. Il est démontré aussi, par la dernière expérience citée, que le nouvel arrangement de Fe et de (CN) qui se produit au sein de la substance de la fibre est jusqu'à un certain point indépendant de l'état du Fe dans la solution, c'est-à-dire qu'il soit ajouté comme Fe basique ou à l'état de ferricyanogène.

Les points principaux de la réaction ont été suffisamment élucidés par les résultats décrits et il est inutile de relater un grand nombre de résultats quantitatifs qui ne font que confirmer ceux déjà cités. Il faut pourtant noter que la limite de la réaction n'a pas encore été déterminée : dans certains cas, nous avons obtenu des augmentations de poids de 50 et même de 80 %, mais avec une telle charge que l'éclat naturel de la fibre avait fait place à l'aspect terne et poudreux d'une fibre chargée à l'excès.

Nous devons maintenent considérer le mécanisme de la réaction qui a été dans une certaine mesure élucidé par des expériences ultérieures.

Il ne suffit pas de l'expliquer comme étant le résultat de la réduction du fer ferrique, soit du chlorure, soit du ferricyanure, par la substance de la fibre. Les expériences suivantes démontrent que l'un ou l'autre réactif par lui-même n'est que légèrement affecté par un contact prolongé avec la substance de la fibre.

Des poids égaux de la fibre purifiée furent placés :

a) Dans une solution (30 c. c.) de $FeCl^3$ — 16 gr. par 100 c. c.

b) Dans une solution (30 c. c.) de K^3FeCy^6 — 3,3 gr. par 100 c. c.

c) Dans une solution préparée en mélangeant les solutions ci-dessus (30 c. c. de chaque).

Après quelques heures, *a*) et *b*) furent exprimés et transposés, puis abandonnés pendant quelques minutes. La fibre dans chaque cas fut alors lavée, séchée et pesée, avec les résultats suivants :

	Poids de la fibre teinte.	Augmentation de poids.	Couleur.
		%	
(*a*)	2,931	3,3	Bleu indigo.
(*b*)	2,846	0,3	Bleu moyen.
(*c*)	3,550	25,2	Noir bleu.

Il paraît donc que les lignocelluloses n'absorbent que peu d'oxyde d'une solution neutre de chlorure ferrique, et il n'y a qu'une réduction partielle de l'oxyde ainsi fixé ; et aussi que le ferricyanure est légèrement réduit par la substance de la fibre en solution neutre et sans combinaison sensible avec le groupe ferricyanogène ou ferrocyanogène.

La réaction en question est donc spécifique entre le ferricyanure ferrique et la substance de la fibre.

D'autre part, il est démontré que la formation et la fixation du produit bleu ne sont pas le résultat de réduction dans le liquide, par le fait qu'elles ne sont pas sensiblement affectées par la présence d'agents oxydants tels que l'acide chromique.

La conclusion alternative, c'est qu'elles sont dues, en premier lieu, à la coagulation ou précipitation du ferricyanure ferrique par la substance de la fibre, puis à un nouvel arrangement de ses constituants par une combinaison spécifique avec ceux de la fibre.

Des preuves collatérales de cette opinion sont fournies par l'action du ferricyanure en présence d'un autre colloïde typique, la gélatine. Des solutions de gélatine donnent avec le ferricyanure ferrique un coagulum volumineux de couleur verdâtre et la réaction est approximativement quantitative, mais, bien entendu, dépendante jusqu'à un certain point des conditions de la précipitation. Les relations suivantes furent déterminées :

Une série d'expériences :

Une gélatine blanche (contenant 16,5 % d'humidité hygroscopique et 2,86 % de cendres) fut pesée en quantités de 3 gr. (= 1,613 de gélatine sèche et exempte de cendres) et dissoute. Les solutions furent diversement étendues et traitées avec une solution demi-décinormale du ferricyanure ferrique ajoutée au moyen d'une burette.

1° Pour précipiter complètement à froid, il fallut 23 c. c.

2° Pour précipiter complètement à 50°, il fallut 24,5.

3° A une troisième quantité, on ajouta 32 c. c. de la solution de ferricyanure.

Les précipités furent recueillis, séchés et pesés ; voici les poids : 1° 1,990 ; 2° 2,031 et 3° 2,077 respectivement. Le poids moyen 2,032 correspond à une augmentation de poids de 21,6 %. Un dosage du Fe^2O^3 dans le produit

(1) Le maximum absorbé d'une solution normale de chlorure que nous ayons observé est de 0,4 %, et cela après une immersion de quarante-huit heures.

Digitized by Google

donne 6,0 °/₀, la proportion étant un peu moindre que dans le cas de la combinaison avec la fibre, laquelle avec le même gain de poids contient 7,0 °/₀ de Fe^2O^3. Toutefois, le coagulum dans ce cas n'est que légèrement bleuté, mais devenant plus sombre par le temps. Quand on le traite par un agent réducteur tel que l'acide sulfureux dilué, le coagulum se gonfle et devient une gelée transparente d'un bleu foncé.

Cette réaction entre la gélatine et le ferricyanure ferrique revêt donc plutôt le caractère d'une simple coagulation ou combinaison de colloïdes par déshydratation. Nous sommes fondés à admettre une relation semblable entre le colloïde fibreux et le ferricyanure comme cause première de la précipitation. La conversion du cyanure incolore en cyanure coloré peut alors s'expliquer par ce que nous savons de la constitution de la substance de la fibre.

Nous avons dans ce complexe toutes les conditions : 1° d'une désoxydation de Fr''' ; 2° d'une union avec les oxydes ferreux et ferrique, et 3° d'une combinaison avec HCN.

Les changements susceptibles d'être déterminés par le jeu de ces relations sont d'ordre secondaire et conformes aux caractères du produit, c'est-à-dire une union intime de la substance complexe de la fibre, légèrement oxydée aux dépens de l'oxyde ferrique avec le cyanure ferroso-ferrique.

De nouvelles recherches ont confirmé l'interprétation contenue dans la communication représentée plus haut. Il est évident que c'est une réaction dans laquelle la substance de la fibre prend part dans son ensemble. Le cyanure ferroso-ferrique étant un composé salin et la lignocellulose contenant à la fois des groupements acide et basique en combinaison, et étant à ce point de vue analogue aux sels inorganiques, la réaction peut être envisagée en somme comme donnant lieu à une sorte de sel double. Sous ce rapport, elle est dans la même catégorie que la plupart des réactions tinctoriales. Mais dans la formation du cyanure ferroso-ferrique bleu en partant du ferricyanure rouge, la chimie spéciale de la lignocellulose entre en jeu. On est en droit de supposer que la désoxydation de l'oxyde ferrique est due aux groupes aldéhydiques, la fixation de l'acide cyanhydrique peut être attribuée à l'oxygène aldéhydique et cétonique et la fixation de l'oxyde ferroso-ferrique plus particulièrement aux groupes quinoniques ou céto R. hexéniques de la non-cellulose. Les combinaisons résultantes, étant cependant plutôt d'un caractère moléculaire, se réunissent pour former la laque colorée ou « sel double » représentée par la fibre teinte. Sans entrer cependant dans des explications du mécanisme des réactions, qui sont pour le moment plus ou moins hypothétiques, on peut insister sur les faits suivants :

1° C'est une réaction dans laquelle la lignocellulose se montre comme un composé homogène.

2° Elle est unique, parmi les phénomènes de la teinture, tant au point de vue de la formation de la matière colorante par une réaction chimique bien définie, que de la quantité très considérable qui se fixe sur la substance de la fibre.

On trouvera la discussion de la réaction à ce point de vue dans le mémoire original (*loc. cit.*) et dans une seconde communication sur le même sujet (*J. Soc. Chem. Ind.*, avril 1894), en réponse à des critiques de C.-O. Weber (*ibid.*, mars 1894).

Composés de la lignocellulose avec les radicaux négatifs. — a. *Ethers de lignocellulose.* — 1° *Benzoates.* — La réaction entre les lignocelluloses et les hydrates alcalins et le chlorure de benzoyle n'a été étudiée que superficiellement. Il y a certainement fixation du radical benzoyle ; la substance de la fibre augmente considérablement de poids (36 °/₀) et l'analyse des produits donne des résultats correspondants à la formule empirique $C^{19}H^{22}O^{10}$ qui représente la fixation d'un résidu de benzoyle sur la molécule empirique $C^{12}H^{18}O^9$ de la lignocellulose. Cette proportion est environ la moitié de la cellulose ($C^{12}H^{20}O^{10}$) sous les mêmes conditions. Le résultat s'accorde avec l'observation que la substance de la fibre ne se soumet aussi que partiellement à la réaction du thiocarbonate. De ces deux faits, nous pouvons conclure que le rapport de l'OH alcoolique à l'oxygène total de la lignocellulose est peu élevé comparativement avec la cellulose.

2° *Acétates.* — La substance de la fibre réagit directement avec l'anhydride acétique au point d'ébullition de ce dernier ; le produit montre un gain de poids considérable sur la lignocellulose originale, et ses réactions sont tout à fait différentes. Il est clair que dans ce cas le produit ne sera pas en rapport simple avec la molécule mère. D'abord, les groupements $CO.CH^3$ sont susceptibles d'une plus grande condensation et d'un nouvel arrangement ; sous l'action condensante de l'anhydride, les groupements furfuraliques peuvent être complétés et ceux-ci réagiraient alors avec l'anhydride pour former l'acide furfuracrylique (*Berl. Ber.* 1894, 286), qui, à son tour, se condenserait avec les groupes OH de la cellulose ; et enfin les anneaux céto R. hexéniques sont tout prêts à réagir avec l'anhydride de plusieurs manières. En vue de ces différentes directions de réaction probable, et les complications ultérieures relatives à l'analyse du produit qui résultent de la présence des résidus $CO.CH^3$ et $CH^2CO.O$ dans la molécule de lignocellulose, nous remettons l'étude de cette réaction jusqu'à ce que la constitution de la substance même de la fibre ait été établie. Elle ne manquera pas de fournir une confirmation précieuse, tant au point de vue de la constitution des groupes constituants que de leurs relations réciproques au sein de la molécule.

3° *Nitrates.* — La nitration de la fibre du jute

Digitized by Google

a été étudiée par O. Mühlhaüser (*Ding. J*, 283, 88) et par les auteurs. Quand on plonge la fibre dans le mélange acide ($H^2SO^4 + HNOz$) bien refroidi, elle se colore immédiatement en rouge foncé. Au bout d'un séjour de cinq minutes environ dans l'acide, on observe un dégagement de produits gazeux. Si on enlève alors la fibre et qu'on la lave rapidement, la couleur rouge du nitrate fait place à un jaune doré. On observe que le produit après séchage a été quelque peu affaibli (désintégré) par le traitement et qu'il est plus dur au toucher que le jute original. Il est, bien entendu, explosif, et prend feu à 160-170°. Il est soluble dans l'acide acétique et dans l'acétone, et il est gélatinisé par la nitrobenzine et l'acide acétique.

Les résultats suivants (expériences de Mühlhaüser) méritent d'être cités. La substance de la fibre fut purifiée avant la nitration en la faisant bouillir dans une solution alcaline (1 % et NaOH), puis lavant complètement et séchant à 100°. Les acides employés dans la nitration étaient de la force habituelle.

Nous donnons les résultats sous forme tabulaire :

Rapport en poids des acides dans le mélange « nitratant ».	Proportion du mélange à la fibre en poids.	Durée de la nitration (heures).	Rendement en nitrate %	Contenant N % (Méthode d'Eder)	
				(1)	(3)
1 SO^4H^2 : HNO^3. ..	10 : 1	1	130	12,10	11,80
2 » HNO^3....	15 : 1	2,5	132	12,26	12,04
3 » HNO^3....	15 : 1	3	136	12,03	11,80
2 » HNO^3....	15 : 1	3-4	145	12,03	11,96

Les produits furent purifiés par un lavage jusqu'à épuisement, puis par une digestion dans Na^2CO^3 en solution faible, enfin par un nouveau lavage.

Une série étendue d'observations par les auteurs a établi les points suivants :

1° Une augmentation graduelle du rendement correspondant à une augmentation de la durée d'exposition au mélange acide (aux températures ordinaires) jusqu'à 5-6 minutes, le maximum de 145 % étant alors atteint.

2° Au delà de ce temps, l'oxydation survient; il se forme des produits solubles, et le rendement en nitrates insolubles diminue.

3° L'augmentation du rendement qu'on observe de nouveau après une exposition prolongée est un résultat secondaire de décomposition, des groupes alcooliques OH étant libérés et prenant ensuite part à la réaction.

Un examen microscopique de la fibre nitratée (Mühlhaüser) montre que la nitration pour une exposition prolongée était accompagnée d'une résolution des faisceaux fibreux en fibres élémentaires, et celles-ci montraient un rétrécissement de volume (diamètre).

Dans le but d'examiner l'homogénéité du produit, on exposa des spécimens à l'action graduée des solutions alcalines. Un de ceux-ci, digéré pendant 52 heures avec une solution de soude (1 % NaOH), subit une perte de poids de 22 %. L'analyse démontra que le résidu insoluble contenait 12,3 % N. Un second spécimen, chauffé avec une solution de carbonate de sodium à 0,5 % pendant 3 heures à 90-100°, perdit 25 % de son poids. Le résidu donna à l'analyse 12,25 % N.

De ces observations, que les auteurs sont en mesure de confirmer complètement, Mühlhaüser tira l'importante conclusion qui peut être citée textuellement :

La lignocellulose se comporte donc, sous nitration, comme un corps homogène. Il est important de noter ici la convergence vers la même conclusion des preuves tirées de trois méthodes indépendantes de recherche.

1° La physiologie générale de l'élaboration de la fibre ; 2° la résistance de la substance de la fibre, en ce qui concerne l'union des groupes constituants, à l'action des agents hydrolytiques; et 3° la nature homogène des produits de la synthèse tels que les nitrates qui viennent d'être décrits. On est donc contraint de conclure que la substance de la fibre n'est pas un simple mélange de cellulose avec des constituants non cellulosiques, mais que ceux-ci sont forgés ensemble en une molécule homogène quoique complexe, par une union d'un caractère strictement « atomique ».

Composés de la lignocellulose avec les halogènes. — 1° *Chlore*. — La réaction de la substance de la fibre avec le chlore a déjà été décrite. Nous avons à nous occuper maintenant plus particulièrement du produit.

Le dérivé en question se dissout en grande proportion lorsqu'on traite la fibre chlorurée par l'alcool, après l'avoir d'abord lavée (pour écarter HCl) et exprimée. La solution alcoolique peut être concentrée par l'évaporation, et si alors on la verse dans l'eau on obtient un précipité en flocons jaunes. Après lavage et dessiccation à 100°, l'analyse donne les résultats suivants :

		Calc. $C^{19}H^{18}Cl^4O^9$
C..... ..	42,82	42,85
H.....	3,40	3,38
Cl.....	26,83	26,69

Le produit obtenu, ainsi qu'il a été décrit, de différents spécimens de fibre, a été analysé à plusieurs reprises. Il a été analysé après une précipitation fractionnée d'une solution dans l'acide acétique cristallisable, puis après une nouvelle exposition pendant une longue période à une atmosphère de chlore, et toujours avec des résultats s'accordant de très près avec les résultats ci-dessus. Il est donc évident qu'il s'agit d'un complexe de caractère bien défini. Ce complexe est la lignine des anciens observateurs, mais qu'il vaut mieux, eu égard à ses caractères cétoniques, appeler lignone. Si, avant

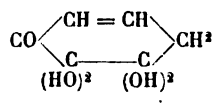
Digitized by Google

de chlorurer la substance de la fibre, on l'expose à l'action de l'acide sulfurique étendu (5 % H^2SO^4), on obtient un dérivé ayant des propriétés et une composition identiques. Ceci est une nouvelle confirmation du caractère défini du complexe lignone et de la résistance de ses groupes constituants aux actions hydrolytiques.

La chloruration de la lignocellulose détruit en grande partie l'union du lignone avec le résidu cellulosique, car le chlorure lignonique est en grande partie séparé quand on l'épuise par des dissolvants simples. Le résidu chloré qui résiste enfin à l'action dissolvante donne la réaction caractéristique avec le sulfite de soude, et par conséquent est probablement le même produit. La séparation du chlorure est évidemment un résultat secondaire, sans doute un effet de l'hydrolyse. Il faut noter que la présence de l'eau est nécessaire à la réaction : la substance de la fibre à l'état sec ne réagissant pas avec le chlore, même quand elle est chauffée avec ce gaz (60-80°).

Le résidu après la séparation du chlorure lignonique est une cellulose pure, en ce sens qu'elle est exempte de groupes non saturés, mais c'est un mélange de cellulose α et de cellulose β, donnant à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique 7-8 % de furfural, provenant exclusivement de cette dernière. Le *furfuroïde* de la fibre est donc une cellulose et n'est pas affecté par la chloruration ; le rendement total du furfural qu'on peut obtenir de la fibre est le même après comme avant la chloruration. Il reste encore un point à noter, comme preuve du caractère simple et limité de la réaction avec le chlore : la quantité d'acide chlorhydrique formé est approximativement égale à celle qui se combine avec le lignone, de sorte qu'il ne paraît pas y avoir d'oxydations secondaires sensibles. On en peut conclure que le produit chloruré est un complexe contenant (le chlorure d') une molécule ou groupe non saturé, en combinaison avec un carbo-hydrate furfuralique ; une espèce de glucoside, en un mot, dont le monde végétal présente d'innombrables exemples.

Jusqu'ici, il n'a pas été possible de résoudre ce complexe en ses parties constituantes, mais nous ne manquons pas de preuves très définies de leur constitution (1) quant au groupe constituant qui se combine avec le chlore. Le produit chauffé avec précaution donne un léger sublimé de chloroquinones, montrant la réaction bleue caractéristique avec la diméthylaniline. A la réduction il donne du trichloropyrogallol, qu'on peut identifier en traitant par l'éther, et y versant une solution d'hydrate de baryum. A la jonction des liquides, la coloration bleu pur caractéristique se développe. La réaction avec le sulfite de sodium est identique avec celle des dérivés chlorés du pyrogallol, c'est-à-dire le mairogallol et le leucogallol. De plus, après traitement avec le sulfite de sodium, le chlorure ferrique donne une coloration qui est également caractéristique de ces composés. Il paraît donc que le lignone doit contenir certains groupes de la configuration de ces chlorures quinoniques dérivés du pyrogallol. Ces chlorures à leur tour dérivent de molécules du type général



rattachées par O (déshydratation) en complexes de C^{18}, c'est-à-dire $3C^6$ (Hantsch et Schniter, *Berl. Ber.*, **20**, 2033) et ce sont des groupes moléculaires de ce type qui communiquent à la lignocellulose typique ses traits caractéristiques ; 2° le carbo-hydrate qui persiste en union avec ce constituant céto-R.-hexénique après chloruration a été étudié indirectement au moyen des produits de ses diverses décompositions ; et nous parlerons de ces caractères constitutionnels quand nous traiterons de ces décompositions.

La chloruration à nouveau de ce chlorure lignonique en solution dans l'acide acétique cristallisable a été étudiée par les auteurs (*J. Chem. Soc.*, 1883, **43**, 18-21).

Les produits étudiés furent obtenus du jute (*a*) et des faisceaux de la monocotylédonée ***Musa paradisiaca*** (*b*). L'analyse des produits soumis à nouveau à l'action du chlore indiqua une proportion centésimale de chlore plus élevée (33,75) et conduisit pour les deux produits à la formule empirique $C^{38}H^{44}Cl^{11}O^{16}$. La réaction mérite une étude plus approfondie.

La ressemblance est à noter entre les formules empiriques des dérivés halogénés de ces composés non saturés et celles établies par Sessini pour les composés dit sacchulmiques (*Gazzetta*, 1882, 292 ; *J. Chem. Soc.*, 1882, 1182). Ces composés sont obtenus des carbo-hydrates par divers procédés de déshydratation, et plus spécialement par des décompositions spontanées ou le dépérissement de matière végétale cellulosique (humus).

2° *Brome.* — Le brome attaque les lignocelluloses en présence de l'eau ; le composé bromé qui en résulte ressemble au chlorure quinonique direct ci-dessus, mais la réaction avec cet halogène est relativement incomplète. Après l'éloignement du produit bromé par l'hydrolyse avec les solutions alcalines, et après un nouveau traitement à l'eau de brome, une réaction ultérieure de même nature a lieu. De cette manière, le lignone est complètement détaché sous la forme de dérivés solubles dans l'alcali, et la cellulose est isolée.

Si, d'autre part, on dissout la lignocellulose dans le réactif $ZnCl^2Cl$ et qu'on ajoute le brome, on a des conditions plus favorables à la combinaison. Si après quelque temps on précipite par l'eau, on obtient un dérivé bromé contenant 10,2 % de brome (équivalant à 4,5 % de chlore). Après un contact de 6 heures, pendant lequel la cellulose est en grande partie convertie par

(1) H. Caziwitz, *Annalen*, **143**, 270.

Digitized by Google

l'hydrolyse en dérivés solubles, il se produit un dérivé bromé contenant 19,5 % Br (équivalant à 8 % Cl). Quand le lignone a été complètement séparé de la cellulose, c'est-à-dire par la digestion à haute température avec les alcalis, le degré de bromuration est encore plus élevé. Des composés $C^{17}H^{14}Br^4O^6$, $C^{15}H^{12}Br^4O^5$, $C^{27}H^{28}Br^4O^{10}$ ont été obtenus de la non-cellulose de l'alfa, extraite des produits secondaires alcalins provenant de la fabrication des pâtes à papier (*J. Chem. Soc.* **41**,94).

3° *Iode.* — Les lignocelluloses absorbent l'iode de sa solution aqueuse et se colorent en brun foncé. La réaction a été étudiée quantitativement, avec ce résultat que le jute absorbe 12,5 % de son poids d'une solution décinormale d'iode dans l'iodure de potassium, mais la proportion varie suivant la concentration de la solution et les conditions de la digestion. Quand celles-ci sont uniformes, la proportion de l'halogène absorbé est constante. Toutefois, le composé qui en résulte est peu stable, l'iode étant facilement enlevé par les dissolvants.

Les expériences suivantes avec $\frac{N}{10}$ solution d'iode dans l'iodure de potassium peuvent être citées :

Poids de la fibre.	Volume et composition de la solution.	Absorption %
2,117	60 c.c. $\frac{N}{10}$ I	12,2
2,635	60 »	11,3
2,726	60 »	13,0
2,465	30 »	9,0
2,500	30 »	9,8

L'absorption dépend donc du rapport de la substance de la fibre à la solution d'iode. Le fait est plus clairement établi par les déterminations parallèles qui suivent :

Poids de la fibre.	Volume et composition de la solution.	Absorption %
2,223	22,2 c.c. $\frac{N}{10}$ I + 22 c.c. Aq.	6,01
2,374	23,7 » + 47,4 »	4,8
2,560	25,6 » + 76,8 »	3,2

Finalement, il a été établi qu'en digérant la substance de la fibre à 18°, *avec vingt fois son poids de la* $\frac{N}{10}$ *solution d'iode, préparée comme à l'ordinaire, l'absorption est constante à 12,9-13,3 %.*

Il faut noter que les celluloses aussi absorbent une certaine proportion d'iode, à savoir 3,4 % sous les mêmes conditions quand on les digère avec 20 fois leur poids de la solution décinormale.

Décompositions des lignocelluloses avec formation de groupes constituants. — Nous avons déjà montré que les lignocelluloses sont attaquées par les agents hydrolysants et donnent des produits solubles.

Ces produits, bien que sans doute de poids moléculaire relativement inférieur, conservent les caractères essentiels de la substance, et les résultats montrent que la lignocellulose réagit comme un composé homogène.

Cependant, l'action de corps qui s'attachent uniquement à certains groupes particuliers met en évidence la constitution très complexe de la lignocellulose.

Les réactions avec les halogènes que nous venons de décrire présentent aussi le caractère des décompositions comme on l'a montré, bien que ce soient des réactions de combinaison. Nous allons examiner successivement les décompositions de la lignocellulose en faisant ressortir les déductions qu'elle nous fournissent sur les relations des groupes constituants de la molécule complexe.

1° Acides non oxydants. — a. *Acide chlorhydrique.* — La substance fibreuse est fortement attaquée par ébullition avec un acide de concentration moyenne ($D = 1,06$). Il distille du furfural que l'on peut estimer quantitativement comme on l'a déjà indiqué.

Le résidu est une masse noire brunâtre à pourcentage de carbone élevé, présentant quelques ressemblances avec la substance primitive, surtout dans ses réactions avec le chlore et l'acide nitrique. Cependant, c'est un composé complexe mal défini que l'on n'a encore étudié que superficiellement.

b. L'*acide iodhydrique* agit d'une manière analogue dans les premières phases de son action. On utilise la réaction de cet hydracide dans le dosage des groupes OCH^3 de la lignocellulose. Les déterminations suivantes ont été faites sur des échantillons normaux :

	(1)	(2)	
OCH^3.....	4,5	4,6	% de lignocellulose.

Cet acide agit naturellement comme acide désoxydant, et l'on pourrait étudier le résidu de la réaction en vue de déterminer la limite de la désoxydation.

c. *Acide sulfurique.* — L'acide dilué agit à l'ébullition, d'une manière analogue à l'acide chlorhydrique; les produits volatils de la décomposition sont le furfural et l'acide acétique. La lignocellulose se dissout dans l'acide concentré, en formant une solution pourpre brune. En versant cette solution dans l'eau, des flocons brun foncé d'un produit condensé se séparent; séché, ce produit possède la composition suivante :

C.....	64,4
H.....	4,4
O.....	31,2

En diluant et distillant, on obtient de l'acide

Digitized by Google

acétique. La quantité formée de cette façon est 4 à 5 °/₀ de la lignocellulose. L'acide acétique est donc un produit de l'hydrolyse de la lignocellulose qui contient une certaine proportion de groupes $CH^2.CO.O$.

L'*acide nitrique dilué en présence d'urée* réagit comme les acides non oxydants précédents.

L'action d'autres acides est analogue et plus ou moins énergique suivant la nature de l'acide et les conditions.

Alcalis. — L'action hydrolysante des solutions alcalines aqueuses bouillantes a déjà été discutée.

Aux températures élevées (150-180°), les solutions d'hydrates alcalins effectuent une décomposition complète en cellulose et lignone; ce dernier se trouve en dissolution sous la forme de dérivés acides. A côté d'acide acétique, la solution contient des acides, à pourcentage de carbone plus élevé, qui se précipitent par l'addition d'acides minéraux. Ces corps ont été étudiés par Lange (*Zeitschr. Physiol. Chem.*, **14**, 217); mais comme les produits décrits par cet auteur ont été obtenus à l'aide des lignocelluloses d'un autre groupe — celles des bois — et dans des conditions de traitement plus énergique, nous ne nous en occuperons que dans la suite. Cependant, le jute fournit des produits très similaires, c'est-à-dire des corps acides à pourcentage de carbone élevé (60-61) donnant des dérivés de substitution chlorés. La cellulose retient des résidus de ces composés que l'on peut éliminer facilement par l'action d'une solution d'hypochlorite. On obtient ainsi une pâte blanche de cellulose formée par les éléments de fibres ou fibres finales désagrégées. Le rendement est environ 60 °/₀ avec les échantillons normaux. Seule la cellulose résistante α survit au traitement, la cellulose β ainsi que le lignone complexe étant convertis en dérivés solubles.

Action extrême des hydrates alcalins. — Des décompositions plus drastiques se passent avec les solutions concentrées d'alcali caustique aux températures supérieures à 120°: toute la molécule est attaquée. Pour une décomposition totale en molécules simples (acides oxalique, acétique et carbonique), il faut employer 2-3 d'hydrate alcalin pour 1 de lignocellulose, élever la température à 250° et la maintenir à ce point quelques heures. Ainsi, en chauffant le jute huit heures à 250° avec trois fois son poids de KOH, les rendements des produits principaux sont: acide acétique 37,0 °/₀; acide oxalique 53,3 °/₀ sur la lignocellulose (*J. Soc. Chem. Ind.*, **11**, 966). La réaction est une oxydation dans ce sens que l'hydrogène est chassé; des composés carbonés gazeux ($CO.CH^4$) se forment en quantités relativement faibles.

Décompositions par les oxydants. — 1° *Acides.* — Parmi celles-ci, il y en a de plus importantes, car elles contribuent à élucider certains points sur la constitution.

a. *Acide chromique.* — La direction de l'attaque de cet oxydant dépend des conditions auxiliaires, principalement de la présence d'acides hydrolysants. Avec CrO^3 seul, l'action sur la lignocellulose est d'abord une simple combinaison; ensuite le CrO^3 fixé se désoxyde graduellement. Dans ces circonstances, la lignocellulose ne souffre qu'une très légère perte de poids. En présence des acides, cependant, la perte de poids de la fibre est plus marquée, et le résidu insoluble varie plus ou moins. Les résultats suivants peuvent être cités comme exemples:

CrO^3 seul. — 1° 4,5 gr. de jute, renfermant 0,7 °/₀ de cendres, sont digérés dix-huit heures dans une solution de 1 °/₀ CrO^3 (250 c. c.) à 15-18°. Poids du produit 4gr,55 contenant 5,0 °/₀ de cendres; CrO^3 fixé équivaut à 4,2 °/₀ Cr^2O^3.

2° 1,8 gr. fibre; 100 c. c. CrO^3 1 °/₀, 16 h. à 15°. Produit 1,82 gr., cendres 4,3 °/₀; CrO^3 fixé équivaut à 3,7 °/₀ Cr^2O^3.

CrO^3 et acide acétique. — 1,8 gr. de fibre; 100 c. c. 1 °/₀ CrO^3 contenant 4 gr. d'acide acétique: *a*) digestion de 16 h.; *b*) de 20 h.

	Produit.	P. 100 du produit primitif.	Cendres p. 100.	C p. 100 dans le produit.	
a)	1,70	94,4	1,8	43,2	42,8
b)	1,65	91,7	1,8	»	42,0

Les produits étaient largement solubles dans les solutions alcalines diluées, les réactions de la lignocellulose étaient faibles; les caractères des produits étaient ceux des oxycelluloses.

CrO^3 et acide sulfurique dilué. — 1° 0,9 gr. de fibre; 100 c. c. solution contenant 0,874 CrO^3 et H^2SO^4: *a*) 1,6 gr.; *b*) 3,2 gr.; *c*) 4,8 gr.

	Produit	P. 100 du produit original.	CrO^3 consommé.	
a)	0,840	93,3	0,510	Il se dégage des traces de produits gazeux.
b)	0,801	89,0	0,470	
c)	0,768	85,3	0,430	

La dissolution de la substance fibreuse augmente avec l'acide hydrolysant, tandis que la désoxydation de CrO^3 diminue sensiblement.

2° Jute 0,9 gr.; 100 c. c. solution contenant les quantités variables de CrO^3 et H^2SO^4 qui suivent: 0,842 CrO^3 dans 10 c. c.; 7,59 H^2SO^4 dans 10 c. c.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Solution de CrO^3.....	10 cc.	15	20	35
Solution de H^2SO^4.....	10 cc.	15	20	25
Rendement d'oxycellulose.....	72,8 °/₀	65,0	53,3	45,0

Les oxycelluloses obtenues sont solubles dans les alcalis et l'acide nitrique ($D = 1,43$). Dans ces conditions plus énergiques, la formation de produits gazeux augmente et l'on a pu recueillir dans l'expérience n° 4 75 cc. de gaz.

Dans le procédé d'oxydation par l'acide chromique en présence d'acide hydrolysant (H^2SO^4), il se forme de l'acide acétique. Oxydée par son propre poids de CrO^3 en présence d'un excès d'acide sulfurique normal, la substance fibreuse donne 12-13 °/₀ $C^2H^4O^2$.

Digitized by Google

Il est évident que les oxydations de la substance fibreuse avec l'acide chromique peuvent être réglées d'un bout à l'autre des expériences. Des recherches dont les expériences citées précédemment sont les séries typiques, on a conclu :

1° Que les groupes cyclocétohexéniques sont facilement attaqués; ils peuvent être attaqués séparément et éliminés; 2° qu'en perdant 10 °/₀ de son poids la lignocellulose se convertit en oxycellulose contenant 42-43 °/₀ de carbone et fournissant la même proportion de furfural (distillation avec HCl) que la fibre primitive. Le composé complexe qui fournit le furfural n'est donc pas radicalement transformé par le traitement; 3° comme la quantité d'oxygène dépensée (CrO^3 désoxydé) est relativement faible — environ 1 mol. par unité de poids $C^{12}H^{18}O^9$ de lignocellulose — et qu'elle semble absorbée en grande partie par l'oxydation de la portion qui se dissout, la réduction relative très marquée du *pourcentage de carbone* du résidu insoluble est due à la fixation simultanée d'*eau*; 4° il semble en effet que cette réaction transforme en oxycellulose le complexe capable de donner du furfural.

Acide chromique et acide sulfurique concentré. — L'addition d'acide chromique à la solution des lignocelluloses dans l'acide sulfurique concentré détermine la combustion complète du carbone en CO et CO^2. La proportion de CO formé est d'habitude très faible. Comme les deux gaz possèdent cependant le même volume moléculaire, une détermination de la quantité totale des gaz formés donne par le calcul la proportion de carbone de la substance. La méthode qui peut servir à l'analyse a été décrite avec détails dans le *J. Chem. Soc.*, **56**, 889.

Comme 1 milligramme de lignocellulose donne approximativement 0,9 centimètre cube de CO^2 dans les conditions ordinaires, on voit que l'on peut obtenir des résultats très précieux même avec de très petites quantités de substances, et comme toute l'opération ne demande que quelques minutes, la méthode est des plus utiles pour l'analyse rapide des produits obtenus dans le courant d'une recherche.

b. *Acide nitrique.* — Comme on l'a déjà montré, l'action de l'acide nitrique sur la substance fibreuse en présence d'acide sulfurique produit une décomposition (oxydation) qui se manifeste après quelques minutes de contact. L'acide seul ($D = 1,5$) attaque la lignocellulose encore plus rapidement et avec plus d'énergie; comme cette oxydation est générale et violente, son étude n'apporterait aucune lumière sur la constitution de la lignocellulose.

L'acide de densité 1,43 agit d'une façon plus graduelle; il y a d'abord combinaison accompagnée de désoxydation. On obtient un produit jaune, dont le poids diffère fort peu de celui du produit original; il contient 2,0-2,5 °/₀ de N. A mesure que l'oxydation s'accomplit, la substance fibreuse éprouve une décomposition plus considérable accompagnée de la formation de produits solubles de propriétés mal définies. L'acide dilué d'autre part, effectue une désagrégation très graduelle que l'on a étudié avec soin. Les résultats principaux sont : la lignocellulose se convertit complètement en cellulose insoluble (α) et en dérivés solubles des autres groupes, ceci avec une quantité d'acide (NO^3H) égale à 25 °/₀ de la substance fibreuse. L'action spécifique de cet acide a lieu pour toute concentration ne dépassant pas 30 Aq : $1NO^3$ (en poids) et à toute température entre 40-100°. Les conditions les plus favorables correspondent à l'acide à 7-10 °/₀ HNO^3 et à la température de 60-80°. Dans ces conditions, il se produit un dégagement considérable de gaz de composition très complexe.

On peut décrire le cours de la réaction de la manière suivante. La couleur de la lignocellulose devient jaune brillant, puis passe graduellement au jaune-citron et, après quelques heures de digestion, le produit est devenu blanc. Si l'on arrête la digestion quand la fibre est jaune, et qu'on lave, puis qu'on la traite par l'alcool bouillant, on obtient une solution jaune brillante; par évaporation de l'alcool, il reste un résidu gommeux très instable, réduisant la liqueur de Fehling à froid, fournissant du furfural par ébullition avec les acides; chauffé à 100° (en présence d'eau), il se décompose progressivement avec dégagement de produits gazeux. Cette substance retient 1-2 °/₀ de N sous une forme très instable, puisque tout cet azote abandonne le produit quand on le chauffe avec de l'eau. Ce produit mal défini peut être considéré et appelé *corps intermédiaire*.

Les résultats seront appréciés après inspection du tableau suivant des produits de la décomposition finale.

Lignocellulose et acide nitrique dilué.

Prod. solides.	Cellulose α 63-66 °/₀	Ac. oxalique 4,0-5,5 °/₀	Corps interméd. 5,3-5,8 °/₀
Ac. volatil...	»	Acide acétique	14-18 °/₀
Prod. gazeux.	Venant de NO^3H	Venant de la substance fibreuse	
	$N^2O^4.N^2O^3.N^2O.N^2.HCN$ (Représentant environ 50 °/₀ de l'N de HNO^3).	$CO^2.CO.HCN$	

Les traits principaux de la décomposition sont :

1° *Pour l'acide nitrique : a.* La réaction dépend de la présence d'acide nitreux; l'addition d'urée arrête complètement l'action spécifique de cet acide qui se comporte alors exactement comme les acides minéraux non oxydants; *b.* la désoxydation directe de l'acide nitrique ne va jamais plus loin que la formation de NO; la présence de N^2O indique la formation d'une hydroxime et sa décomposition par l'action ultérieure de l'acide nitreux. La formation de HCN paraît aussi résulter de la déshydratation d'un produit de cette nature, et cette conclusion est confirmée par l'observation que HCN paraît en plus grande quantité vers la fin de la réaction et lorsque la température est élevée à 100°; *c.* la présence de N^2 indique une désoxydation

Digitized by Google

plus avancée ou une hydrogénisation de N jusqu'à formation de l'ammoniaque.

2° Pour ce qui concerne la substance fibreuse, les groupes cyclocétonehexéniques sont rapidement oxydés et entièrement dédoublés. Il ne se forme pas de produits aromatiques et les résultats s'accordent parfaitement avec les vues générales que nous avons données sur leur constitution.

Le complexe *fournissant le furfural* et le groupe de la β-*cellulose* se décomposent plus graduellement et contribuent sans doute au rendement élevé en acide acétique. Il est évident que la constitution de ces deux groupes est d'un type spécial, différent du groupement normal des hydrates de carbone.

La réaction a aussi été étudiée sur un autre groupe de lignocelluloses — les bois — et nous en reparlerons.

Action combinée des oxydes d'azote et du chlore. — La méthode de Schulze pour éliminer les groupes non cellulosiques des lignocelluloses et isoler et estimer la cellulose a déjà été décrite. Elle consiste en une digestion prolongée à froid dans l'acide nitrique ($D = 1,1$) additionné d'une faible proportion de chlorate de potassium. On n'a pas étudié les produits secondaires de la réaction. Le mécanisme de la réaction découle de ce que nous avons dit sur l'action du chlore et de l'acide nitrique sur la lignocellulose.

Oxydants alcalins. — L'action de ces réactifs est d'une importance technique considérable, car ils sont employés dans la pratique pour les différentes méthodes de blanchiment ; ces réactions cependant n'ont pas été suffisamment étudiées pour jeter quelque lumière sur la question théorique.

Le *permanganate* de potassium agit naturellement comme un agent oxydant simple ; la limite de la désoxydation en solution basique ou neutre est l'oxyde MnO^2, qui se dépose sur la lignocellulose avec laquelle il est intimement combiné. Si on la déplace par un traitement à l'acide sulfureux, il n'y a pas de nouvelle attaque de la cellulose et le traitement révèle simplement l'action blanchissante accomplie à cette période de désoxydation. Par un traitement à l'acide sulfurique, la lignocellulose subit une oxydation plus avancée, et avec l'acide chlorhydrique on libère du chlore qui se combine avec la substance fibreuse. Ces réactions ont cependant peu d'importance. Le *blanchiment au permanganate* est en effet trop coûteux pour être adopté dans le cas des tissus de jute. Par sa simplicité, cependant, ce traitement est utile au laboratoire pour déplacer des impuretés colorées de la fibre brute ou des produits cellulosiques séparés dans un des procédés décrits.

Hypochlorites. — Les solutions de chlorures décolorants (hypochlorites de calcium ou de sodium) agissent en présence d'un excès de base comme oxydant ; mais comme, par suite de l'oxydation et d'hydrolyses accessoires, la lignocellulose forme des dérivés acides, l'emploi de solutions neutres amène souvent la chloruration des substances fibreuses venant de la libération d'acide hypochloreux.

La négligence de cette possibilité a produit des résultats désastreux dans le blanchiment des tissus de jute; et l'on trouvera une discussion complète du sujet, à la fois sur les conséquences théoriques et pratiques, dans *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1880.

On évite ce danger en s'assurant de la présence d'un excès de base ; comme on peut mieux vérifier cet excès avec les solutions du composé sodique, ce dernier doit être employé de préférence. Après le blanchiment avec les hypochlorites, la fibre ou le tissu doivent être bien lavés, puis plongés peu de temps dans une solution d'acide sulfureux qui détruit les dernières traces de composés oxydants. Après un nouveau lavage, la lignocellulose peut être séchée sans changer de couleur.

Hypobromites. — Les hypobromites alcalins attaquent fortement les lignocelluloses ; parmi les produits finaux de l'oxydation, on trouve du bromoforme et du tétrabromure de carbone en certaines quantités (Voy. N. Collie, *J. Chem. Soc.*, 1894, 262, où se trouvent les résultats d'une étude générale de cette réaction).

En général, on peut dire des oxydants alcalins qu'ils attaquent surtout les constituants non cellulosiques des lignocelluloses, mais leur action s'étend aussi à la cellulose. Aussi sont-ils à présent de peu d'usage comme réactifs pionniers et ils n'ont donné lieu à aucune investigation systématique.

Autres décompositions des lignocelluloses. — Il nous reste à décrire un certain nombre de décompositions qui ne rentrent dans aucune classification ; nous allons nous en occuper suivant l'ordre de leur importance.

Action des sulfites et bisulfites sur la lignocellulose. — Le jute chauffé à des températures élevées avec des solutions de sulfites alcalins ou de bisulfite alcalino-terreux se décompose directement en cellulose (insoluble) et en composés solubles du lignone avec les sulfites. Un traitement analogue du bois de pin accompagné des mêmes résultats sert de base à l'industrie si développée aujourd'hui de la pâte de bois au sulfite. Le procédé et les réactions sur lesquels elle s'appuie seront décrits en détail dans un des chapitres suivants; et comme les principes généraux s'appliquent à la lignocellulose dont nous nous occupons, il n'est pas nécessaire d'anticiper sur ce sujet.

La théorie de la réaction peut se déduire des considérations suivantes : la lignocellulose chauffée avec de l'eau seule à une température élevée (140-160°) s'attaque fortement ; une grande proportion de la substance fibreuse passe en dissolution (hydrolyse) et le résidu de fibre désagrégée ressemble au produit obtenu par

Digitized by Google

digestion avec des acides déshydratants. Il est évident, *à priori*, qu'une réaction de cette espèce procédera jusqu'à la limite d'équilibre entre les influences hydrolysantes et condensantes. Mais si nous avons en présence une substance capable de se combiner à l'un des produits de l'hydrolyse de manière à l'empêcher d'entrer de nouveau en réaction, la décomposition s'effectuera sans réactions secondaires jusqu'à la limite déterminée par la constitution de la lignocellulose.

Le *sulfite de sodium* est un réactif qui remplit ces conditions : les produits acides se combinent avec la base de ce sel et les produits aldéhydiques avec le résidu de bisulfite. Dans ce cas, cependant, l'eau seule effectuant l'hydrolyse, la décomposition n'est complète qu'à une température élevée (160°). En employant des bisulfites, l'hydrolyse est facilitée par l'acide sulfureux et la décomposition est totale à des températures plus basses (130-140°). L'action hydrolysante de l'acide sulfureux est en effet un facteur important, car une solution aqueuse renfermant 7-8 °/₀ SO^2 (qui doit naturellement se préparer sous pression) décompose la lignocellulose à la température de 95-105°. La réaction avec les bisulfites est cependant plus simple sous divers rapports, et la décomposition s'effectue complètement avec des solutions contenant 3-4 °/₀ SO^2.

Le rendement en cellulose est 63-66 °/₀ de la lignocellulose et se compose par conséquent de la cellulose α, la plus résistante; la β-cellulose s'hydrolyse aussi dans ces conditions et passe en solution avec le lignone. Les dérivés solubles gardent les caractères du lignone primitif; ils donnent avec les halogènes des produits de substitution et fournissent du furfural par ébullition avec l'acide chlorhydrique. Toutes les réactions du produit indiquent que c'est un dérivé *sulfoné* du lignone complexe de la fibre primitive. Cette réaction sera d'ailleurs discutée plus longuement dans la suite.

On peut citer les observations suivantes sur l'action de l'eau aux températures élevées sur la fibre. Les expériences furent conduites dans des tubes en verre :

1° Chauffée 12 h. à 110° C. : l'attaque est faible, la perte de poids est de 11,0 °/₀.

2° Chauffée 10 h. à 120-130° : l'attaque est encore faible. Si l'on continue à chauffer pendant 10 h., la fibre est désagrégée. Perte de poids : 27,5 °/₀. La solution contient du furfural.

3° Chauffée 9 h. à 140° : désagrégation complète. Perte de poids 22,6 °/₀.

Analyse de la fibre désagrégée.

C.....	48,30 °/₀	Rendement en cellulose (méthode au Cl).....	76,8 °/₀
H.....	5,16 °/₀	Calculé sur la fibre originale.....	59,5 °/₀

4° Chauffée avec de l'eau et du carbonate de baryum 9 h. à 140°. Couleur vire au brun. La fibre n'est pas désagrégée. Perte de poids 20,0 °/₀. Produit fournit 79,3 °/₀ de cellulose; calculée sur le produit primitif 63,5 °/₀.

5° Chauffée 10 h. à 120-130° avec une solution de sulfite de sodium (5 °/₀). Perte de poids 19,0 °/₀. La fibre est désagrégée, la fibre et la solution sont *incolores*. Cellulose °/₀ dans le produit : 84,6; sur la fibre originale 68,7 °/₀.

6° Chauffée 10 h. à 110° avec une solution de bisulfite de sodium (2,6 °/₀ SO^2) : fibre désagrégée; fibre et solution incolores. Perte de poids 19 °/₀. Cellulose dans le produit, 73,5 °/₀; °/₀ sur la fibre originale, 65,4.

Digestion animale des lignocelluloses. — L'urine des herbivores contient comme constituant caractéristique de l'acide hippurique. L'origine de ce composé et plus spécialement de son groupe benzoyl a été l'objet d'une discussion très approfondie; et les expériences indiquent les lignocelluloses des différentes plantes fourragères comme la source de ce produit. D'après ce que nous savons sur la constitution du lignone, il semble que l'on puisse considérer ses groupes cyclohexéniques et $COCH^2$ comme subissant les transformations qui produisent le composé en question, dans les procédés de métabolisme animal.

Le problème a été étudié en particulier par Meissner et Sheppard (1866), Stutzer (*Berl. Ber.*, **8**, 575), Weiske (*Zeistchr. Biol.* **12**, 24).

Décomposition spontanée des lignocelluloses. — Le jute est quelquefois humide quand il est mis en balle, ou il se trouve mouillé par l'eau de la mer pendant le transport, et la fibre de l'intérieur de ces ballots subit alors un changement chimique considérable accompagné d'une désagrégation physique. Un spécimen de fibre ainsi décomposée présentait les caractères suivants :

Soluble dans l'eau.....	10,0 °/₀
Soluble dans 1 °/₀ NaOH.....	23,0
Cellulose.....	60,4-58,8

L'extrait aqueux avait une saveur astringente; une solution de gélatine le précipitait et il donnait des colorations avec les sels de fer. Si, après digestion avec du carbonate de baryum, on filtre et qu'on évapore, on obtient un résidu que l'on peut séparer au moyen d'alcool en : 1° un produit soluble de caractères neutres qui, à l'analyse, donne des nombres correspondants à la formule empirique : $C^{26}H^{24}O^{16}$. Fondu avec de la potasse, cette substance donne un peu de phloroglucine à côté de beaucoup d'acide protocatéchique; 2° un corps insoluble, le sel de Ba d'un acide qui donne à l'analyse des nombres exprimés par la formule $BaC^{29}H^{42}O^{29}$.

L'étude de ces produits date de 1880 (*J. Chem. Soc.*, **41**, 93) et ils n'ont pas été examinés pour la détermination des constantes bien connues aujourd'hui.

Dans les résultats précédents, on remarque les caractères principaux de la décomposition spontanée de la lignocellulose; décomposition du lignonique complexe en groupes plus ou moins oxydés; les derniers présentant une transition avec des produits aromatiques de relations définies, les premiers possédant des caractères

Digitized by Google

communs aux composés du groupe pectique. Mais ils ont de plus l'intérêt de suggérer, d'une façon directe, l'origine des substances astringentes ou tannins, si largement répandues dans le règne végétal ; et non seulement des tannins, mais plus généralement des dérivés trisubstitués des phénols. Ce problème est du plus haut intérêt tant au point de vue chimique que physiologique.

Il comprend diverses transitions de composés aliphatiques à des dérivés cycliques et un caractère important de l'activité synthétique de la plante dont l'élucidation est l'objet direct de la chimie organique.

Parmi les produits si divers sécrétés pendant la croissance végétale — comme les huiles essentielles, les cires, les alcaloïdes, et les produits aromatiqu s — les *tannins* ont surtout attiré l'attention des physiologistes. Une monographie importante a récemment paru sur ce sujet : *Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffs*, par G. Kraus, Leipzig, 1888. L'ouvrage contient les résultats d'une étude approfondie et d'expériences sur l'origine, la distribution, le sort et la fonction des tannins, dans la croissance normale. Un *résumé* montre qu'en général :

1° Les tannins se forment dans les feuilles dans les conditions nécessaires pour l'assimilation générale, mais par un procédé indépendant. Les tannins ainsi formés sont transmis par les tiges et distribués dans les tissus permanents.

2° Ils se forment aussi dans les croissances à l'obscurité, comme dans la croissance des rhizomes et le développement des bourgeons.

3° Aussi dans les cellules et tissus isolés où ils restent.

4° Les tannins formés ne jouent plus aucun rôle dans l'assimilation de la plante ; ce sont des produits finaux.

En traitant la question de l'augmentation subite, qu'on observe quand on passe de l'aubier au cœur du bois de certains arbres, l'auteur remarque : « La seule explication satisfaisante serait d'admettre que dans ce cas le tannin est formé localement, c'est-à-dire dans le tissu ligneux même, la substance mère étant le tissu des rayons médullaires et le parenchyme ligneux. Nous sommes cependant dans l'obscurité complète sur le mécanisme possible de cette réaction ? » Nous nous hasardons de penser que ceci n'est plus le cas aujourd'hui.

Distillation destructive. — La décomposition destructive du jute a été spécialement étudiée par Chorley et Ramsay, qui ont obtenu les résultats suivants (*J. Soc. Chem. Ind.*, **2**) :

Poids de la fibre.....	71 gr.	73 gr.
Charbon.....	28,71 %	32,87 %
Partie distillée.....	57,70 %	43,15 %
Acide carbonique.....	—	12,33 %
Autres gaz (et pertes)....	—	11,65
		100
Volume des gaz.....	3,000 cc.	2,500 cc.
— — pour 100 gr.	4,220	3,420

Composition des produits en p. 100.

Gaz.	% en volume.	
Protoxyde de carbone....	78,80	85,29
Oxygène.....	3.01	1,73
Résidu gazeux.....	18,19	12,98

Produits distillés.	% de fibre.	
Goudron.....	14,78	6,85
Acide acétique.....	0,40	1,40
Alcool méthylique.....	—	10,08

Les points intéressants à noter dans les produits sont les faibles quantités de charbon et d'acide acétique et les rendements élevés en oxyde de carbone et alcool méthylique. Les observations thermiques de la décomposition sont remarquables ; jusqu'à 320°, les températures à l'intérieur et à l'extérieur du vase où l'on distille suivent le cours ordinaire ; mais quand la température atteint 320° à l'extérieur, elle s'élève rapidement à l'intérieur jusque 375° ; le changement est accompagné par un dégagement de gaz plus considérable.

La destruction par la chaleur d'une substance complexe comme la lignocellulose comprend une série compliquée de réactions qu'il serait impossible de démêler de manière à jeter quelque lumière sur le sort de certains groupes particuliers. Deux facteurs principaux seraient surtout à considérer : la *dissociation* donnant les produits de poids moléculaire très bas (gaz), et la *condensation* qui produit des composés plus complexes jusqu'à ceux de poids moléculaires indéfinis (charbon et pseudocarbone). Les caractères les plus définis de la condensation sont la formation de l'anneau C^5O (furfural) et des noyaux plus condensés hexéniques et benzéniques. Mais pour étudier ces changements ainsi que d'autres et leur relation avec la molécule mère, il serait nécessaire d'effectuer une série d'observations quantitatives en variant non seulement les conditions physiques de la distillation (température, temps, etc.), mais aussi les facteurs chimiques, en ajoutant à la substance fibreuse des réactifs de fonction connue. Jusque-là, les données actuelles laissent libre cours à l'imagination.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES SUR LA COMPOSITION ET LA CONSTITUTION DE LA LIGNOCELLULOSE DU JUTE. — Ayant exposé la chimie générale de la lignocellulose type, il est important de choisir et de comparer les faits qui se rapportent particulièrement au problème de sa constitution.

Ce problème, il faut le rappeler, ne peut être séparé de ses aspects physiologiques essentiels : une plante est non seulement un assemblage de produits, mais encore de procédés, et dans l'étude d'un tissu de plante il faut, non seulement déterminer les relations quantitatives de ses constituants, mais, au point de vue physiologique et de la fonction organique, l'on doit distinguer les produits *organiques* et les produits excrétés ; de plus, l'on doit s'efforcer de découvrir leurs relations de genèse. (*A suivre.*)

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil, par ÉD. CRÉTÉ, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 30 Tome III. 1er Juin 1899.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° VIII.

N° 51. — **Orangé et rouge** de *m.*, d'*o.* et de *p.*-nitraniline et rose à la *p.*-nitro-*o.*-phénétidine avec surimpression de glucose alcalin.

N° 52. — **Gallocyanine brillante** (*Durand, Huguenin et Cie*)

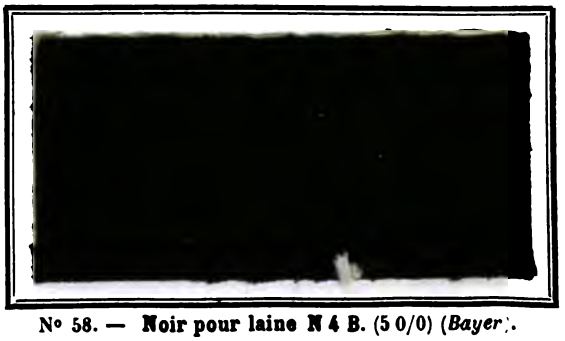
N° 53. — **Orangé et rouge** à l'*o.* et à la *p.*-nitraniline avec surimpression de glucose alcalin.

N° 54. — **Phénocyanine R.** rongée sur rouge para-nitraniline (*Durand, Huguenin et Cie*).

N° 55. — **Jaune dianile R.** (2 0/0) (*Meister, Lucius et Brüning*).

N° 56. — **Vert naphtaline V.** (4 0/0) (*Meister, Lucius et Brüning*).

N° 57. — **Noir azoïque acide T. L. extra** (*Meister, Lucius et Brüning*).



N° 58. — **Noir pour laine N 4 B.** (5 0/0) (*Bayer*).

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année | N° 31. — Tome III | 1er juillet 1899

SUR QUELQUES APPLICATIONS DU SULFOCYANURE D'ÉTAIN EN IMPRESSION

(Échantillons nos 60, 61 et 62)

Par le Dr L. CABERTI.

Une circulaire publiée il y a quelques semaines par la maison Bayer, relative à l'emploi du sulfocyanure d'étain comme rongeant pour les couleurs substantives, emploi qui dans cette circulaire est préconisé presque comme une nouveauté, m'a persuadé à publier sur cette question quelques observations que j'ai eu occasion de faire dans ma pratique.

Dans les premiers mois de 1898, préoccupé de la nécessité impérieuse de réduire au minimum possible les prix de fabrication des flanelles-coton, teintes en couleurs substantives et puis rongées, article qui a un grand débouché en Italie, mais qui, par suite d'une concurrence effrénée, est tombé à un bas prix incroyable, après m'être convaincu que sur les autres phases de la fabrication il n'y avait plus rien à économiser, j'avais porté mon attention sur les couleurs rongeantes au sel d'étain ordinairement employées, et j'avais fait de très nombreux essais en vue d'en réduire le prix. Dans mes derniers essais (1), je m'étais guidé sur l'idée de remplacer les sels alcalins ordinairement employés pour saturer le chlorure stanneux (acétates), par d'autres qui eussent en même temps augmenté la puissance réductrice du mélange, et naturellement j'avais porté mon attention sur les sulfocyanures. Les résultats que j'en obtins furent vraiment si encourageants de tout côté, que, après de nombreux essais, j'écrivis à la maison Cassella et Cie en lui proposant de lui céder mon procédé. En effet, le mélange chlorure stanneux-sulfocyanure d'ammoniaque permettait de ronger des couleurs directes ou de telles diazotées et copulées, qu'il était impossible de faire auparavant, tels par exemple le bleu nouveau diamine G, le noir jais diamine SS, le bordeaux diamine J, l'écarlate diamine IB, le bleu pur diamine, la deltapurpurine 5B, et cela par un simple passage au M. P. Malheureusement, la maison Cassella, après avoir pris communication de mon procédé, me communiqua que M. Elb, dans un article publié dans le mois de février 1898 du journal *Oesterreich's Leinen in Wollen-Industrie*, avait déjà porté à la connaissance publique quelque chose de très analogue. Force me fut donc de renoncer à mes idées de priorité, quoique, n'étant pas abonné à ce journal, ni cet article ayant été reporté par d'autres, j'eusse complètement ignoré la chose. Maintenant que MM. Bayer et Cie proposent la méthode, sans mentionner ni M. Elb, ni M. Wolf qui, paraît-il, a pris sur le même sujet un brevet, je crois pouvoir consigner ici mes observations surtout à propos de quelques applications spéciales que ce procédé m'a permis de faire.

Qu'il me soit permis avant tout de résumer l'état de la question du temps que, sans connaître le travail de M. Elb, je m'étais remis à l'étude des rongeants sur couleurs directes, étude de laquelle je m'étais longtemps et à fond occupé avec le Dr Lauber. Dans ce moment donc, en écartant le rongeant à la poudre de zinc, dont l'emploi est si peu commode, on connaissait deux sortes de rongeants à l'étain : le rongeant acide et le rongeant alcalin, proposé il y a environ deux ans par la maison Cassella.

Au rongeant acide, on peut reprocher : 1° la couleur jaunâtre du blanc qu'il donne ; 2° la relative facilité avec laquelle il peut arriver que le tissu soit endommagé ; par contre, il imprime assez bien, il est d'une préparation facile, et il ne coûte pas trop cher. Le rongeant ainsi dit alcalin ne peut pas endommager la fibre, même par un vaporisage prolongé, mais il coûte très cher et n'imprime pas bien à cause de la pâte

(1) Vu que les premiers, dirigés à vérifier si la préparation de l'acétate stanneux ou du mélange de chlorure stanneux et acétate était fait de manière à utiliser totalement le pouvoir réducteur du mélange, n'avaient pas donné de grands résultats.

Digitized by Google

d'hydroxyde d'étain qu'il contient. Il peut, c'est vrai, être associé à l'albumine pour donner avec les couleurs plastiques, telles que jaune de chrome, laques, etc., des rongeants colorés : mais ce n'est pas un grand avantage que d'ajouter, au prix du rongeant, celui de l'albumine, et aux difficultés d'impression déjà existantes celles aussi inhérentes aux couleurs à l'albumine.

En mars 1898, la maison Cassella et Cie lança un troisième rongeant, celui au ferrocyanure d'étain. Il donne, c'est vrai, un très bon blanc, tout à fait exempt du reflet jaunâtre qu'on reproche aux deux autres, mais il coûte aussi très cher et il s'imprime très mal à cause de la pâte de prussiate d'étain qui remplit très facilement la gravure. En conclusion, pour ce qui est à ma connaissance, c'est le rongeant acide qui, avec ses défauts et ses qualités, a reçu dans la majorité des cas, et reçoit encore, le plus d'application.

On sait que les formules pour la préparation d'un blanc rongeant au sel d'étain sont, pour ainsi dire, innombrables ; soit qu'on emploie l'acétate d'étain préparé d'avance, soit qu'on le prépare dans la couleur même, soit qu'on y ajoute des acides organiques, c'est toujours, en dernière analyse, l'acétate stanneux qui agit ; c'est pourquoi, après avoir essayé plusieurs dizaines de formules, je m'étais, depuis plusieurs années, arrêté à la formule suivante qui, tout en étant la plus bon marché de toutes, me donnait de très bons résultats à tous les points de vue.

Blanc C.

10 litres épaississant amidon à £ 0,15 l'un..	£ 1,50
2,500 gr. $SnCl^2$ adragant (Gerner), à £ 1,55 le k.	» 3.87
1,250 gr. acétate de soude à £ 0,64 le k.....	» 0,77
	£ 6,14

La recette donnant environ 11 lit. couleur, celle-ci coûtait environ 0,56 par lit.

Après impression, je vaporisais deux fois au M. P.

La formule au sulfocyanure à laquelle je me suis arrêté et avec laquelle j'ai, l'année dernière, imprimé environ 9000 pièces de 120 mètres, est la suivante :

Blanc S.

10 litres empois à £ 0,15 l'un.....	£ 1,50
1500 gr. $SnCl^2$ à £ 1,55 le k.....	» 2,32
550 — sulfocyanure NH^3 commerciale à £ 1,80 le k.....	» 0,99
	£ 4,71

La recette donnant environ 10 lit. 1/2 de couleur, celle-ci revient en conséquence à 0,44 par litre. C'est une économie de 12 centimes au moins par litre de couleur, ce qui, pour une production tant soit peu considérable, n'est pas à dédaigner si l'économie s'arrête là ; en effet, tandis que, avec le blanc C, je devais de règle passer 2 fois au M. P., avec le blanc S un seul passage est suffisant, même pour les nuances foncées et pour les dessins plus légers ; la production du vaporisage est donc doublée en comparaison. Outre ça, la couleur s'imprime beaucoup mieux que celle à l'acétate de soude ; elle est en effet d'une fluidité, d'une transparence extraordinaire, on peut avec elle imprimer de grandes surfaces, comme j'ai fait dans quelques cas pour des dessins meubles, sans avoir à craindre des inégalités, tandis que pour les couleurs préparées avec le sel d'étain et l'acétate de soude mélangés dans l'épaississant, ce qui est le cas le plus fréquent, on observe toujours une certaine tendance de la couleur à se fixer dans la gravure. On reproche à ce blanc de donner une nuance jaunâtre sensible ; à part que le blanc ordinaire en fait autant et que dans la pratique courante des articles bon marché on n'y a jamais regardé de trop près, je puis assurer que dans beaucoup de cas le blanc est plus propre qu'avec le blanc C et qu'il se nettoie très facilement par un simple passage à l'eau tiède et craie. Si, comme d'ordinaire, le blanc est associé à d'autres rongeants colorés et pour oxyder ceux-ci, on passe dans un bain tiède de bichromate (5 %) et craie, le blanc jaunit un peu, c'est vrai, mais pas plus que dans le cas du blanc ordinaire. Par compensation, le blanc au sulfocyanure n'affaiblit presque rien le tissu, ce que M. Elb avait déjà remarqué, et on peut le soumettre à un vaporisage prolongé sans crainte, d'autant plus que, dans ce cas, on peut, même on doit, réduire de beaucoup la concentration de la couleur (1).

Quant au pouvoir réducteur du rongeant ainsi préparé, il est si grand qu'il m'a permis d'en faire une application, autrement très difficile, sinon impossible. Je veux parler du rongeage ou, pour s'exprimer plus exactement, du réservage du bistre de manganèse, préparé selon la méthode de Balanche. On sait en effet que, si on veut utiliser la préparation du bistre de manganèse pour l'impression d'articles rongés en blanc ou en couleur, on doit avoir recours à la méthode classique du mordançage en sel de manganèse, précipitation de l'oxydule par un alcali, oxydation de celui-ci par le chlore, etc., procédé qui donne une très belle nuance, mais qui est très long et passablement compliqué. Sur le tissu ainsi préparé, on imprime une couleur rongeante préparée avec du sel d'étain (sans acétates) et un acide organique (citrique ou tartrique) pour blanc et additionné de matières colorantes basiques pour rentrures colorées. A côté de ce procédé long et assez coûteux, on a cherché à appliquer d'autres méthodes plus simples et plus rapides ; je citerais celle de M. Dépierre, basée sur l'emploi simultané d'un sel de manganèse et du permanganate de potassium, méthode assez rapide et qui permet d'avoir des nuances très foncées, mais trop coûteuses ; si vrai

(1) Il va sans dire que le blanc S sert de base pour tous les rongeants colorés qu'on peut imaginer : on n'a qu'à l'additionner de matières colorantes basiques pour obtenir ce résultat.

Digitized by Google

qu'elle n'est pas appliquée, pour ce que j'en sais. La seule méthode qui vraiment ait eu du succès est celle de Balanche, basée sur l'emploi simultané d'un sel de manganèse, d'acétate de soude et bichromate de potasse. Sous l'action de la vapeur, l'acétate de manganèse formé se décompose et l'oxyde qui en résulte est oxydé aux dépens du bichromate. On obtient comme ça des nuances très foncées et très solides, avec la plus grande facilité et simplicité de moyens.

Mais si la méthode est très facilement applicable pour l'impression de couleurs-vapeur et pour l'obtention de fonds unis, elle ne l'est pas pour l'article rongé en blanc ou en couleurs, sinon dans le cas que, après avoir mordancé les pièces dans le mélange : sel de manganèse, acétate de soude, bichromate, on les vaporise, on les lave et on les sèche, en ôtant ainsi au procédé la simplicité qu'il aurait si, après avoir mordancé les pièces, on pouvait imprimer les réserves, vaporiser ensuite et laver. Dans ce cas, en effet, si on imprime sur les pièces mordancées, mais non finies, les couleurs-réserve ordinairement employées, plus haut citées, même contenant un excès d'acide, on n'arrive d'aucune manière à avoir un blanc passable et par suite des bonnes réserves colorées. Emploie-t-on au contraire le rongeant au sulfocyanure : le but est atteint sans difficulté et le procédé Balanche ainsi exécuté acquiert toute l'élégance, toute la simplicité, qui font les qualités principales du procédé Prud'homme pour le noir aniline.

Voici les données principales selon lesquelles j'ai exécuté cet article.

On prépare les deux solutions suivantes :

A) 600 gr. bichromate de potassium.
9 lit. eau.

B) 1050 gr. chlorure de manganèse cristallisé.
2 1/2 lit. eau.

Au moment de l'employer, on mélange A à B et on y ajoute 1540 gr. acétate de soude.

L'addition de l'acétate doit être faite dans le mélange tout à fait froid et au dernier moment non seulement, mais dans la quantité strictement nécessaire pour le travail de deux heures au maximum, car si le mélange A+B se conserve bien pendant longtemps, il se précipite rapidement une fois l'acétate de soude dissous. On foularde les pièces dans ces bains et on les sèche à la hot-flue.

Au sortir de la machine à sécher, elles sont d'une couleur jaune foncé, qui vire rapidement au cachou clair. En cas qu'on ne dispose pas de *hot-flue*, on peut sécher sur les tambours en ayant soin de ne pas surchauffer ces derniers : dans ce cas, les pièces sortent d'une couleur bistre marqué. La chose est néanmoins sans aucune influence. On imprime les couleurs suivantes :

Blanc B.

1 lit. adragante à 60 gr. par lit.
1 — épaissant amidon.
1/2 k. $SnCl^2$.

1/2 lit. solution saturée d'acide tartrique épaissie.
avec 1/2 k. dextrine blonde.

300 gr. sulfocyanure NH^3 cristallisé.
240 — oxalate NH^3 cristallisé.

L'addition de ce dernier produit est nécessaire pour enlever au blanc la nuance verdâtre que lui donnerait l'oxyde de chrome, qui resterait sur la fibre.

Bleu.

750 c. c. blanc T.
10 gr. bleu méthylène nouveau N.
200 c. c. eau.
25 c. c. ac. acétique à 7° B.

Blanc T.

1 lit. blanc B.
100 gr. tannin dissous dans
100 — solution saturée d'acide citrique ou tartrique.

Rose.

750 c. c. blanc T.
20 gr. 6G.
25 c. c. eau.
25 c. c. acide acétique à 7°.

Jaune.

750 c. c. blanc B.
175 gr. extrait de graine de Perse à 30°.

Vert.

750 c. c. blanc T.
4 gr. vert malachite.
8 — thioflavine T.
35 c. c. eau.
35 — acide acétique à 7°.

On imprime, sèche, vaporise une fois au M. P. (si le dessin est très léger, on passe deux fois), on lave dans l'eau à 50-60° C., savonne légèrement et sèche.

On peut reprocher au bistre ainsi obtenu la nuance légèrement verdâtre qu'il présente.

J'ai essayé de la corriger en ajoutant au bain de petites quantités de sel ferrique : la chose réussit assez bien et les résultats sont satisfaisants : seulement le blanc est alors un peu plus jaunâtre. Quant à la nuance en elle-même, on comprend aisément qu'on peut la changer de la plus claire à la plus foncée, en variant la concentration du bain. Le procédé ne présente aucune des difficultés inhérentes au procédé analogue de Prud'homme, si ce n'est qu'on doit éviter les plis de la marchandise, pendant le séchage. Cela excepté, les pièces mordancées et séchées peuvent rester même des semaines avant d'être imprimées : cela ne change rien au résultat final. L'échantillon de la carte, à fond bistrée, a été fait selon la méthode indiquée ci-dessus.

Un autre article que le rongeant au sulfocyanure d'étain m'a permis de le modifier très avantageusement et de manière à le rendre tout à fait pratique, c'est l'article que M. Pluzanski a fait connaître par un pli cacheté déposé à la Société de Mulhouse et que la maison Cassella a

Digitized by Google

très soigneusement décrit dans une de ses circulaires. L'article est, comme on se rappellera, basé sur l'impression d'un blanc au sel d'étain, sur fond couleurs directes, surimprimé avec un soubassement en un, deux et même trois rouleaux avec noir aniline-vapeur additionné de matières colorantes basiques différentes. Au vaporisage, le blanc, en même temps qu'il décolore le fond, réserve le noir, tout en se colorant lui-même dans les endroits où il touche le noir aniline, de la matière colorante dont celui-ci est chargé.

Comme on le conçoit aisément, rien de plus facile que d'obtenir des effets très gracieux dont le succès était assuré.

Le blanc dont se servait M. Pluzanski était le suivant :

Blanc PL.

2 1/2 litres adragante 50 pour 1 litre.
2 k. acide tartrique.
1,7 lit. eau.

560 gr. soude Solvay.
3 1/2 lit. NaOH à 38°.

3 1/1 lit. adragante.
2400 gr. $SnCl^2$.
1260 — soude Solvay.
2000 — acétate de soude.

200 — huile.
200 — térébenthine.

J'ai plusieurs fois préparé ce blanc, mais je dois avouer que, outre la difficulté extrême de sa préparation, j'ai dû toujours constater qu'il ne ronge qu'à peine les couleurs claires et qu'il s'imprime très mal, étant donnée sa tendance à remplir la gravure. La chose est si vraie que les échantillons publiés par la maison Cassella étaient tous en fond très clair. C'était vraiment dommage qu'un article si bien imaginé fût d'une exécution si peu pratique. Heureusement, on n'a qu'à remplacer le blanc PL avec le blanc S pour éliminer toute difficulté de travail.

Outre que le blanc S se prépare et s'imprime avec la plus grande aisance, il réserve très bien le noir aniline; il s'associe également bien aux matières colorantes dont celui-ci est chargé, et outre cela il permet de ronger en même temps les fonds plus foncés. J'avais au début ajouté au blanc S du tannin, dans le but de mieux fixer les matières colorantes basiques, mais le blanc en résultait beaucoup moins beau, de manière que je suis tout simplement revenu au blanc S, qui répond assez bien, quant à la fixation des matières colorantes basiques ajoutées au noir. Quant au noir, ce n'est que du simple noir aniline-vapeur au prussiate; on y ajoute les différentes matières colorantes selon les formules suivantes :

Noir AV + Bleu.

8 lit. noir aniline-vapeur.
80 gr. bleu méthylène nouveau N (Cassella).
1/2 lit. ac. acétique 7°.
1/4 lit. eau.
1/4 lit. glycérine.

Cette dernière peut être remplacée par de l'eau.

Noir AV + Jaune.

10 lit. noir aniline-vapeur.
500 gr. auramine II (Durand).
1/2 lit. ac. acétique 7°.
1/4 lit. eau.
1/4 lit. glycérine.

Noir AV + Rose.

10 lit. noir aniline-vapeur.
250 gr. rodamine 6 G.
1/2 lit. ac. acétique.
1/4 — eau.
1/4 — glycérine.

Noir AV + Vert.

10 lit. noir aniline-vapeur.
180 gr. thioflavine T.
60-70 — vert malachite.
1/2 lit. ac. acétique.
1/4 — eau.
1/4 — glycérine.

On imprime le blanc S, puis, sans vaporiser, on surimprime le soubassement avec une ou plusieurs des couleurs ci-dessus; on vaporise une fois au M. P., on passe en bain de bichromate à 5 gr. par lit. et craie à 45-50° C., lave et sèche.

Si on imprime du noir + rose, on trouve de l'avantage à passer les pièces après vaporisage dans la cuve à ammoniaque. Les deux échantillons de la carte ont été faits de cette façon.

SUR L'ESSAI DES EAUX INDUSTRIELLES

Par MM. Léo VIGNON et Louis MEUNIER.

La méthode que nous allons exposer, et qui n'est qu'une modification de celle déjà décrite par M. Léo Vignon, a pour but de déterminer rapidement et très facilement :

1° La quantité de chaux nécessaire à la saturation intégrale de l'acide carbonique libre ou à demi combiné, contenu dans les eaux, et à doser exactement cet acide.

2° La quantité de carbonate de soude nécessaire à la transformation intégrale des chlorures et sulfates de calcium et de magnésium contenus dans les eaux industrielles, en carbonates de calcium et de magnésium.

On sait que la détermination de ces deux quantités est indispensable lorsque l'on a en vue soit l'épuration chimique des eaux industrielles, soit l'emploi du carbonate de soude comme agent de désincrustation des chaudières à vapeur.

Épuration chimique des eaux industrielles. — L'épuration chimique des eaux industrielles s'effectue sur les eaux dont le degré hydrotimétrique dépasse une certaine limite, variable avec les industries.

Elle consiste à saturer par la chaux l'acide carbonique libre ou demi-combiné, et à préci-

Digitized by Google

piter les sels de calcium et de magnésium à l'état de carbonates.

Les réactions semblent donc pouvoir être exprimées sensiblement par les équations suivantes :

$$(1)\quad CO^2 + Ca(OH)^2 = CO^3Ca + H^2O$$
$$(2)\quad (CO^3H)^2Ca + Ca(OH)^2 = 2(CO^3Ca) + 2H^2O$$
$$(3)\quad (CO^3H)^2Mg + Ca(OH)^2 = CO^3Mg + CO^3Ca + 2H^2O$$

Action de la chaux.

$$(4)\quad CaCl^2 + CO^3Na^2 = CO^3Ca + 2NaCl$$
$$(5)\quad CaSO^4 + CO^3Na^2 = CO^3Ca + SO^4Na^2$$

Action du carbonate de soude.

$$(6)\quad n\,MgCl^2 + n\,CONa^2O = \text{carbonate basique de magnésium} + 2n\,NaCl + CO^2$$
$$(7)\quad n\,MgSO^4 + n\,CO^3Na^2 + H^2O = \text{carb. bas. de magnésium} + nSO^4Na^2 + CO^2$$

Or le carbonate de calcium est un peu soluble dans l'eau ; l'hydrocarbonate de magnésium l'est davantage, il en résulte que si l'on remarque l'état de dilution des liqueurs qui réagissent, les réactions précédentes ne sont jamais complètes lorsqu'on effectue industriellement la purification, et la limite que l'on atteint varie : 1° avec le temps pendant lequel la réaction se poursuit ; 2° avec les proportions relatives et absolues des différents sels dissous dans l'eau ; 3° avec la température à laquelle s'effectue la purification.

Il est donc impossible d'établir une méthode d'essai des eaux devant subir l'épuration chimique, en se plaçant dans les conditions industrielles, puisque ces conditions ne sont jamais constantes, même avec un appareil déterminé, car dans ce dernier cas le temps de l'épuration variant chaque fois suivant les besoins de l'usine, l'influence du temps se fait sentir dans de très notables proportions. Aussi, à la suite d'un grand nombre d'essais effectués avec des liqueurs titrées des différents sels contenus dans l'eau, avons-nous renoncé à déterminer exactement les quantités de carbonate de sodium et de chaux qui réagiront effectivement dans la purification industrielle d'une eau déterminée, et avons-nous modifié l'ancienne méthode décrite par M. Léo Vignon, de manière à pouvoir résoudre le problème suivant, qui est alors bien défini et qui ne comporte pas plusieurs solutions :

Étant donnée une eau industrielle, déterminer par une méthode simple et rapide : 1° la quantité totale d'acide carbonique libre ou demi-combiné contenu dans cette eau, et par suite la quantité totale de chaux nécessaire pour les saturer intégralement ; 2° la quantité totale de carbonate de soude nécessaire pour transformer intégralement les chlorures et sulfates de calcium et de magnésium en carbonates de calcium et de magnésium.

Nous obtiendrons ainsi des nombres limites mais fixes, nous donnant ainsi une valeur exacte de la qualité de l'eau au point de vue de l'industrie à laquelle elle est destinée.

Il est bien évident que lorsqu'on effectuera la purification, il sera nécessaire de réduire les nombres précédents, dans des proportions déterminées par le temps que doit durer l'opération et par la température à laquelle elle s'effectue. Nous nous proposons d'ailleurs de faire connaître dans une prochaine communication les coefficients de ces corrections.

Nous avons résolu le problème analytique en introduisant dans le milieu réagissant un liquide susceptible d'insolubiliser les carbonates de calcium et de magnésium, sans précipiter cependant les sels dissous dans l'eau, de manière à obtenir de suite une réaction totale.

Après l'essai de différentes substances, nous avons adopté l'emploi de l'alcool à un état de dilution convenable.

L'insolubilisation complète des carbonates présentait également le grand avantage de faire disparaître la coloration sensible qu'ils donnaient avec la phénolphtaléine employée comme réactif coloré, coloration qui venait troubler et rendre indécises les indications de ce réactif. Enfin, l'emploi de l'alcool nous permettait d'effectuer nos titrages à froid, et d'obtenir en quelques minutes la fin de la réaction, annulant ainsi les différences obtenues par les méthodes à chaud qui fournissaient des résultats sensiblement différents avec les conditions et les durées des expériences.

Emploi du carbonate de soude comme agent désincrustant. — Dans le but d'éviter, ou tout au moins de diminuer dans de larges proportions, l'incrustation des chaudières à vapeur alimentées avec des eaux chargées de sels minéraux, on peut :

1° Leur faire subir une épuration chimique préalable identique à celle que nous venons d'étudier.

2° Ajouter directement dans la chaudière du carbonate de sodium seul.

Dans ce dernier cas, l'action du carbonate de sodium a toujours lieu à l'ébullition et peut être résumée sensiblement dans les équations suivantes :

$$(1)\quad (CO^3H)^2Ca + Na^2CO^3 = \underbrace{CaCO^3}_{\text{Pulvérulent.}} + 2(CO^3HNa)$$
$$(2)\quad (CO^3H)^2Mg + Na^2CO^3 = \underbrace{MgCO^3}_{\text{Pulvérulent.}} + 2(CO^3HNa)$$
$$(3)\quad CaCl^2 + Na^2CO^3 = \underbrace{CaCO^3}_{\text{Pulvérulent.}} + 2NaCl$$
$$(4)\quad CaSO^4 + Na^2CO^3 = \underbrace{CaCO^3}_{\text{Pulvérulent.}} + SO^4Na^2$$
$$(5)\quad n\,MgCl + n\,CO^3Na^2 + H^2O = \text{carbonate basique de Mg} + 2n\,NaCl + CO^2$$
$$(6)\quad n\,MgSO^4 + n\,CO^3Na^2 + H^2O = \text{carbonate basique de Mg} + n\,Na^2SO^4 + CO^2$$

Le bicarbonate de sodium qui prend naissance dans les deux premières réactions se décompose à l'ébullition

$$2(CO^3HNa) = CO^3Na^2 + CO^2 + H^2O$$

de telle sorte que le carbonate de sodium qui réagit dans les équations (1) et (2) est constamment régénéré, et qu'il suffit de l'introduire une

Digitized by Google

fois pour toutes dans l'appareil. Le carbonate de sodium réellement consommé dans une opération est donc celui qui correspond aux chlorures et sulfates de calcium et de magnésium (Équations 3, 4). Mais dans ce cas les différentes réactions sont complètes, car l'eau qui est éliminée par l'ébullition abandonne dans la chaudière tous ses sels qui finissent par atteindre une concentration suffisante pour entrer complètement en réaction avec le carbonate de soude.

Les indications fournies par la méthode devront donc être dans ce cas acceptées sans corrections.

Conclusions. — Il résulte donc de tout ce qui précède qu'il est nécessaire de doser :

1° L'acide carbonique libre ou à demi combiné.

2° La quantité de carbonate de soude nécessaire à la transformation des chlorures et des sulfates de calcium et de magnésium après élimination des carbonates de ces mêmes métaux.

Nous décrirons d'abord la méthode analytique à laquelle nous nous sommes arrêtés et nous rappellerons ensuite les calculs qui sont nécessaires pour la pratique.

Méthodes analytiques.

I. — Dosage de l'acide carbonique libre ou a demi combiné.

Principe. — *a.* L'acide carbonique libre ou à demi combiné possède la propriété de décolorer la liqueur rouge fournie par le mélange d'eau de chaux et de solution alcoolique de phénolphtaléine.

b. L'action de l'eau de chaux sur l'acide carbonique libre ou à demi combiné est complète et beaucoup plus rapide si la réaction s'effectue dans une solution contenant 50 °/₀ d'alcool, en raison de l'insolubilité du carbonate de chaux dans ce milieu.

Il résulte de ce qui précède que l'acide carbonique libre ou à demi combiné peut être dosé très rapidement par saturation au moyen d'une solution titrée d'hydrate de chaux en présence d'une quantité convenable d'alcool en employant la phénolphtaléine comme indicateur coloré.

Réactifs. — a. *Une solution saturée d'hydrate de chaux.* — Prendre 10 gr. environ de chaux vive bien blanche, l'éteindre sur une soucoupe avec un peu d'eau distillée, l'introduire dans un flacon de 2 à 3 litres qu'on remplit avec de l'eau distillée, récemment bouillie, laisser reposer. La liqueur claire renferme 1 gr. 8 de $Ca(OH)^2$ par litre (à la température de 15°).

b. *Une solution alcoolique de phénolphtaléine bien neutre* obtenue en dissolvant 5 gr. de phénolphtaléine dans 100 c.c. d'alcool à 93° et filtrant après une heure de digestion.

c. *De l'alcool à 93°* (*neutre*) ayant bouilli immédiatement avant d'effectuer le dosage.

Mode opératoire. — 1° Introduire dans une éprouvette de 100 c.c. bouchée à l'émeri 50 c.c. d'eau distillée récemment bouillie dans une capsule de nickel ; compléter le volume à 100 c.c. avec de l'alcool à 93° préalablement bouilli dans un ballon de verre.

Ramener l'éprouvette à la température ordinaire en refroidissant sous un courant d'eau et ajouter 10 gouttes de la solution de phénolphtaléine ; verser à l'aide d'une burette graduée 1 c.c. d'eau de chaux.

On obtient ainsi un type auquel on comparera le dosage.

2° Introduire dans une éprouvette identique à la précédente 50 c.c. d'eau à analyser, compléter le volume à 100 c.c. avec de l'alcool bouilli, refroidir l'éprouvette pour ramener le mélange à la température ordinaire ; ajouter 10 gouttes de phénolphtaléine et verser à l'aide de la burette en agitant de temps en temps la solution d'eau de chaux jusqu'à coloration persistante identique à celle du type.

Soit n le nombre de centimètres cubes employés. Le volume d'acide carbonique libre ou à demi combiné, après déduction de 1 cc. employé pour le type, contenu dans l'eau est, en centimètres cubes, pour 1 litre d'eau (ou en litres par mètre cube d'eau)

$$V = \frac{n \times 1{,}8 \times 22 \times 1000}{50 \times 37 \times 1{,}9774}$$

$$= \frac{n + 1{,}8 \times 1000}{50} \times 0{,}3 = n \times 10{,}8.$$

II. — Dosage du carbonate de sodium nécessaire a la transformation des chlorures et des sulfates.

Principe. — *a.* Les sulfates et les chlorures de calcium et de magnésium dissous dans l'eau sont intégralement et rapidement transformés en carbonates par l'action d'une solution de carbonate de soude si l'on a préalablement additionné l'eau de son volume d'alcool.

b. La phénolphtaléine n'est pas colorée par les sulfates et chlorures de calcium et de magnésium dans les conditions précédentes, mais le carbonate de soude la colore.

Il en résulte que l'on pourra déterminer dans une eau industrielle la quantité de carbonate de soude nécessaire à la transformation des chlorures et sulfates de calcium et de magnésium en opérant dans les conditions précédentes à l'aide d'une liqueur titrée de carbonate de sodium.

Réactifs. — a. *Une solution de carbonate de sodium* contenant 1 gr. de ce sel par litre ; cette solution étant préparée à l'aide d'eau distillée bouillie.

b. *Une solution de phénolphtaléine* préparée comme précédemment.

c. *De l'alcool à 93°* récemment bouilli.

Mode opératoire. — 1° On préparera un type en introduisant dans une éprouvette de 100 c.c. graduée et bouchée à l'émeri : 50 c.c. d'eau distillée bouillie ; on complétera le volume à 100 c.c.

Digitized by Google

avec de l'alcool préalablement bouilli ; on refroidira, on ajoutera 10 gouttes de phénolphtaléine et 3 c.c. de la solution de carbonate de soude.

On obtient ainsi un type assez faible, mais son intensité est suffisante, attendu qu'en présence de l'alcool le carbonate de chaux ne colore pas la phénolphtaléine ;

2° On introduit dans une capsule en nickel 50 c. c. de l'eau à analyser, on fait bouillir doucement, pendant quelques minutes, puis on verse la liqueur dans une éprouvette graduée, bouchée à l'émeri ; on rince la capsule avec de l'eau distillée que l'on fait bouillir, et on complète le volume à 50 c.c. avec l'eau de lavage.

On ajoute de l'alcool à 93° récemment bouilli, de manière à amener le volume à 100 c.c., puis 10 gouttes de phénolphtaléine.

On ramène à la température ordinaire en refroidissant sous un courant d'eau.

On verse alors la solution titrée de carbonate de soude, à l'aide de la burette graduée, en agitant, de manière à amener la coloration à être identique à celle du type.

Soit n le nombre de centimètres cubes employés, déduction faite des 3 c. c. nécessaires pour le type. La quantité de carbonate de soude nécessaire pour la transformation intégrale des chlorures et sulfates est, par mètre cube d'eau :

$$\frac{n \times 1000 \times 1000}{50 \times 1000} = 20n \text{ grammes.}$$

Calculs.

I. — Eau destinée a subir l'épuration chimique.

a. *Détermination de la quantité de chaux.* — Supposons que nous ayons trouvé après essai que pour 50 c. c. de l'eau examinée il faille n c. c. de la solution d'eau de chaux saturée [1 gr. 8 $Ca(OH)^2$ par litre], la quantité de chaux éteinte à employer par mètre cube sera en grammes

$$\frac{n \times 1000 \times 1,8}{50 \times 1000} = 36\,n$$

ou, en chaux vive CaO :

$$36n \times \frac{28}{37} = 27,24 \times n,$$

ou, ce qui revient au même, on emploiera 2 gr. 5 de CaO par litre de CO^2.

b. *Détermination de la quantité de carbonate de sodium.* — Nous avons vu précédemment que, pour 1 mètre cube d'eau, elle était égale à $20\,n$ grammes, n désignant le nombre de centimètres cubes de la solution de carbonate de soude employés pour 50 c. c. de l'eau examinée.

Remarque. — Les quantités de réactifs déterminées en a et b sont *théoriques* ; ce sont celles qui correspondent aux réactions *intégrales* de l'épuration.

Mais nous avons vu que, dans la pratique, ces réactions ne s'accomplissent pas complètement, et qu'il y a lieu de diminuer les quantités par tâtonnements, suivant les conditions dans lesquelles se pratique l'épuration (température, durée du contact des réactifs dans l'eau, etc.); ces conditions étant variables, elles doivent être prises en considération pour chaque cas particulier. Finalement, 50 c. c. de l'eau épurée, au moment de son emploi, ne devront pas se colorer par l'addition de 10 gouttes de phénolphtaléine, à l'ébullition.

II. — Eau destinée a l'alimentation des chaudières a vapeur, sans épuration préalable.

a. *Détermination du carbonate de sodium correspondant aux bicarbonates.* — Soit V le volume en litres de l'acide carbonique contenu dans un litre d'eau et déterminé d'après l'essai précédent, comme 4 gr. 76 de carbonate de sodium correspondent à un litre d'acide carbonique, on devra donc employer par mètre cube d'eau un poids de carbonate de sodium (CO^3Na^2) égal à :

$$P = V \times 1000 \times 4,76 = 4760\,V \text{ gr.}$$

Ce poids devra être ajouté une fois pour toutes et proportionnellement au volume d'eau moyen contenu dans la chaudière.

b. *Détermination du carbonate de sodium correspondant aux chlorures et aux sulfates.* — Nous avons vu à propos de l'épuration chimique qu'elle était égale à $20\,n$ gr. pour 1 mètre cube d'eau.

Remarque. — Dans ce cas, les réactions sont intégrales, tant à cause de la température à laquelle se trouve portée l'eau, que par suite de la concentration qu'elle subit.

Les nombres trouvés en a et b devront donc être employés sans réduction : le carbonate de soude b, étant détruit dans la réaction, devra être employé proportionnellement au volume d'eau *évaporé* dans la chaudière.

RONGEANTS COLORÉS SUR BLEU NITROSO ET SUR NOIR D'ANILINE

(Échantillons nos 64 et 65)

Par M. Robert WEISS.

Désirant faire profiter l'industrie d'un de nos bons procédés d'impression sur veloutine, procédé qu'à ma connaissance nous avons été les premiers à appliquer en grand et à bien réussir, sa publication dans la *Revue générale des matières colorantes* me paraît tout indiquée.

Digitized by Google

La « veloutine » est un article gratté qui doit son nom à son toucher de velours.

L'article dont je vais indiquer le procédé est foulardé en plein bain en bleu nitroso ou en bain pour noir d'aniline, et ces deux fonds sont imprimés avec la même réserve à base de sulfite de potasse.

Procédé. — Le tissu employé pour faire la veloutine est une grosse cretonne à filés gros et peu tordus. Son poids écru varie de 17 k. à 22 k. les 100 mètres en 92 centimètres de large. Le tissu écru est passé au large en solution chaude de malt, la température ne devant pas dépasser 65° C., puis lavé et séché.

Le tissu ainsi décreusé est passé au foulard double, deux passages en noir d'aniline ou en bleu nitroso de Höchst, et séché à la hot-flue. On aère les pièces, on les enroule pour l'impression qui doit, si possible, se faire le même jour que la préparation.

L'impression se fait avec une gravure profonde et une couleur mince pour traverser le mieux possible.

Le tissu, au sortir de la chambre chaude, est aéré et refroidi, puis vaporisé dans un petit Mather Platt, trois minutes les bleus, cinq minutes les noirs. Le bleu se développe entièrement au vaporisage.

Les bleus sont simplement lavés et séchés après vaporisage et les noirs sont chromés, lavés, séchés.

Nous avons réussi à imprimer toutes les nuances, depuis le blanc jusqu'au gris foncé, en passant par les jaunes, verts, bleus, violets, rouges, oranges de toutes intensités. Toutes ces couleurs se grattent bien, même lorsqu'elles sont en grandes masses.

Après séchage, les pièces sont grattées de deux à cinq fois suivant le tissu et suivant le degré de lainage désiré. L'article ainsi obtenu est très solide sous tous les rapports et ne donne que très peu de seconds choix.

Bain de bleu pour foulardage.

4 lit. adragante.
3 lit. acide acétique.
1 000 gr. nitrososel M. (Höchst).
1 000 gr. glycérine.
400 gr. oxynaphtol.
300 gr. résorcine.
2 500 gr. tannin liquide.

Étendre le tout à 50 lit. avec de l'eau.

Bain de noir d'aniline.

6000 gr. chlorate de soude.
10 000 gr. ferrocyanure de potassium.
16 000 gr. chlorhydrate d'aniline.
4 000 gr. tannin liquide.
8 lit. adragante.

Étendre le tout à 200 lit. avec de l'eau.

Couleurs réserves d'impression pour bleu et pour noir.

Blanc.

5 000 gr. british gum.
7 lit. sulfite de potasse (Höchst).
5 lit. eau.

Crème.

700 gr. phosphine.
5 000 gr. british gum.
6 lit. acide acétique.
7 lit. sulfite de potasse.

Or.

1 000 gr. auramine II.
5 000 gr. british gum.
3 lit. acide acétique.
2 lit. eau.
7 lit. sulfite de potasse.

Vert.

1 000 gr. auramine II.
150 gr. bleu méthylène.
5 000 gr. british gum.
4 lit. eau.
7 lit. sulfite de potasse.

Bleu.

500 gr. bleu méthylène.
5 000 gr. british gum.
3 lit. eau.
3 lit. acide acétique.
7 lit. sulfite de soude.

Violet.

300 gr. violet méthylène.
80 gr. bleu méthylène.
5 000 gr. british gum.
3 lit. eau.
3 lit. acide acétique.
7 lit. sulfite de potasse.

Rouges.

500 gr. safranine.
150 gr. auramine II.
300 gr. rhodamine 6B.
5 000 gr. british gum.
3 lit. acide acétique.
3 lit. eau.
7 lit. sulfite de potasse.

Orange.

700 gr. phosphine.
50 gr. auramine II.
80 gr. safranine.
6 000 gr. british gum.
4 lit. acide acétique.
5 lit. eau.
9 lit. sulfite de potasse.

Gris.

2 000 gr. gris 4B (Poirrier).
3 000 gr. hydroxyde stanneux.
3 000 gr. british gum.
3 lit. eau.

Digitized by Google

Remarque. — Dans toutes ces couleurs, sauf dans le blanc et dans le gris, on ajoute 100 c.c. solution saturée d'émétique et sel marin par litre de couleur.

NOTE SUR L'ÉCORCE DE CASUARINA PROVENANT DE L'INDE FRANÇAISE (1)

(Échantillon n° 59)

Par M. O. PIEQUET.

A la suite des deux études que j'ai eu l'honneur de vous présenter, en juillet 1896 et en août 1897, sur le *Cu-Nao*, le *Cay-Dà* et le *Cay-Duoc*, matières colorantes naturelles provenant de l'Indo-Chine française, l'attention des intéressés fut appelée sur la possibilité de retirer de nos colonies des produits demandés jusqu'à présent aux colonies anglaises ou hollandaises, comme le cachou par exemple, que les écorces essayées paraissent destinées à remplacer.

Il ne sera peut-être pas inutile de rappeler comment j'ai eu l'occasion de faire ces études, et quel en a été le résultat.

Depuis plusieurs années, grâce à des conventions commerciales favorisant un peu plus que par le passé les marchandises manufacturées de la Métropole, nos colonies recherchent en France des articles dont l'Angleterre avait le monopole à peu près exclusif.

J'ai déjà signalé, et on ne saurait trop le répéter, qu'il y a une importance considérable à respecter les exigences particulières de la clientèle exotique, exigences d'ailleurs raisonnées et basées sur une expérience souvent renouvelée.

Si le nègre d'Afrique demande que les tissus qu'on lui propose soient teints en indigo pur, c'est que les autres bleus qu'on lui a fait essayer, souvent et même presque toujours sans le prévenir, ne lui ont pas donné la même satisfaction comme nuance et comme solidité à la lumière ou au lavage. Il en est de même pour l'Annamite ou l'Indien, qui préfèrent teindre eux-mêmes grossièrement les tissus qu'ils emploient, plutôt que d'acheter aux Européens des étoffes assurément plus belles et meilleur marché, mais d'une nuance qui ne leur plait pas, et d'une résistance insuffisante au soleil destructeur de leur pays. Les Anglais ont toujours tenu compte des habitudes de ceux dont ils sollicitaient la clientèle; ils sont arrivés à une perfection à laquelle nous rendons d'autant plus volontiers hommage que nous sommes maintenant arrivés en France à en approcher d'assez près pour ne plus trop redouter leur concurrence.

On comprend aisément qu'en employant les matières colorantes même auxquelles l'indigène est habitué, on puisse arriver à prendre place dans la consommation, par suite de l'exécution mieux soignée et plus économique de la teinture et du tissu.

J'ai dit, dans mes précédentes notes, que je m'étais adressé à des parents et à des amis habitant l'Indo-Chine, pour me renseigner sur les matières colorantes employées par les indigènes; c'est ainsi que je reçus des échantillons en nature et en application de *Cu-Nao* et de *Cay-Dà*.

Ces deux produits, dont je reçus par la poste une quantité trop peu considérable pour que je pusse en étudier les applications en grand, me parurent néanmoins assez intéressants pour faire l'objet d'une communication à la Société industrielle.

Notre vice-président, M. Turpin, depuis et pendant deux ans notre président, voulut bien écrire au ministère des colonies pour demander s'il ne serait pas possible d'avoir quelques kilogrammes de *Cay-Dà*, qui me semblait le plus important. Après une lettre s'informant de la quantité nécessaire aux essais, suivie d'une réponse donnant les indications demandées, je dois dire, pour rendre hommage à la vérité, que nous attendons encore le *Cay-Dà* « officiel ». Comme la question me semblait digne d'une étude plus complète, je fis venir de Saïgon, par l'entremise de mon frère, M. Camille Piequet, une dizaine de kilogrammes de *Cay-Dà*; mon frère y ajouta 3 à 4 kilogrammes de *Cay-Duoc*, qui firent l'objet d'une seconde étude que vous avez bien voulu accueillir comme la première. Les essais de teinture et d'impression auxquels je soumis ces produits me démontrèrent la grande analogie qu'ils présentent avec le cachou brun, matière colorante dont la consommation est considérable, aussi bien en France qu'à l'étranger. Notre collègue, M. Henri Wallon, appela l'attention de la Chambre de commerce de Rouen, dont il est secrétaire-membre, sur les deux études que je vous avais présentées. La Chambre de commerce les signala au ministère des colonies qui en informa M. Doumer, gouverneur général de l'Indo-Chine. Les Chambres de commerce et d'agriculture de notre colonie, pensant avec raison qu'il pouvait y avoir là un sérieux élément d'échange avec la France et les autres pays d'Europe, communiquèrent à leurs concitoyens les extraits de notre Bulletin, dont il dut être fait un nouveau tirage.

Une lettre de M. Doumer, reproduite dans la plupart des journaux scientifiques et industriels, et envoyée par la Chambre de commerce ou la Société industrielle de Rouen aux fabricants d'extraits de bois de teinture, annonçait que la nouvelle culture ne demandait qu'à se développer; je reçus aussi un grand nombre de lettres, de France et de l'étranger, et en particulier de l'Allemagne, montrant tout l'intérêt de la question.

Vous avez appris en outre, messieurs, que plusieurs commandes ont été faites par de grandes maisons françaises, dont les essais en grand ont confirmé complètement les espérances que nous avaient fait concevoir les essais de laboratoire. On peut donc penser que d'ici peu de temps le cachou français fera son apparition sur notre marché, et qu'il ne tardera pas à alimenter exclusivement la teinture française.

La Chambre d'agriculture de Pondichéry, ayant eu connaissance des recherches en cours, demanda alors, par l'intermédiaire de la Chambre de commerce de Rouen, s'il ne conviendrait pas d'exa-

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, année 1899.

Digitized by Google

miner, au point de vue de ses applications à la teinture, l'écorce de *Casuarina*, que l'on trouve en assez grande quantité dans notre colonie de l'Inde. Notre réponse ne pouvait être douteuse, et il y a quelques jours nous recevions un échantillon de la matière colorante annoncée.

Bien qu'elle n'ait reçu aucune application dans nos industries, l'écorce de *Casuarina* n'est pas inconnue en France. A l'Exposition universelle de 1878, de l'extrait de *Casuarina* figurait parmi les produits de nos colonies exposés par le gouvernement (1).

Cette écorce provient des *Casuarina equisetifolia* et *muricata* (Casuarinées).

Le Muséum de Rouen contient dans la collection des produits naturels, dit notre savant concitoyen, M. le Dr Georges Pennetier, un certain nombre d'écorces « qui peuvent, d'un jour à l'autre, être importées et utilisées en Europe ».

Il y a donc un peu plus de vingt ans que l'on connaît en France les propriétés astringentes et tinctoriales du *Casuarina*. Il n'est peut-être pas tout à fait hors de propos de faire observer que ce n'est guère en exposant dans des vitrines les produits de nos colonies que l'on pourra en faire apprécier les qualités et leur trouver des débouchés. On ne peut s'empêcher de regretter que l'attention n'ait pas été portée plus tôt sur ceux d'entre eux qui peuvent trouver dans nos industries un écoulement important, lorsque l'on songe aux avantages que l'on eût pu retirer de leur exploitation depuis l'époque où les régions qui les fournissent appartiennent à la France.

Pour certains de ces produits, et en particulier pour un grand nombre de matières colorantes naturelles, les regrets sont purement platoniques; je veux parler de celles qui sont remplacées aujourd'hui par des colorants artificiels. Il m'a semblé intéressant de vous présenter à ce sujet quelques observations en apparence digressives, bien que se rattachant directement à l'objet principal de la présente étude.

Dans la seconde moitié du siècle présent, la chimie est parvenue à remplacer un nombre considérable de produits naturels, et en particulier de matières colorantes, par des composés artificiels. Pour l'alizarine et l'indigotine, on a opéré par synthèse, cherchant d'abord à déterminer les éléments et la constitution du corps à reproduire, puis essayant des groupements nouveaux qui, dans les deux cas cités, ont donné exactement les deux colorants que l'on avait en vue. Le problème, on le sait, est infiniment plus compliqué en chimie organique qu'en chimie minérale : il ne suffit pas en effet de mettre en présence les corps simples dont l'analyse a indiqué la nature et la proportion relative pour obtenir le composé cherché; on arrivera probablement un jour à déterminer et à réaliser les conditions, jusqu'à présent inconnues, dans lesquelles on doit se placer, mais on est encore loin d'un pareil résultat, et c'est par des transformations successives et raisonnées de matières premières composées que l'on parvient à se rapprocher peu à peu du but.

Dans beaucoup de cas, on n'a pu atteindre encore un résultat complet; mais quelquefois, bien que partiel, ce résultat peut quand même être heureux. C'est ainsi, par exemple, que la recherche de la quinine artificielle a amené la découverte de l'antipyrine, qui a augmenté d'une précieuse unité le nombre des médicaments que l'art de guérir doit à la chimie.

Il est à remarquer que certains produits de synthèse reviennent plus cher que les produits naturels qu'ils sont appelés à remplacer. C'est ce qui, pendant plusieurs années, a empêché le développement de la fabrication de l'indigotine artificielle qui, bien que connue depuis 1880, n'est que depuis deux ans à peine en état de lutter comme prix avec l'indigo naturel.

Il ne faudrait d'ailleurs pas croire qu'il suffit qu'un produit puisse s'obtenir au moyen du goudron de houille ou de ses dérivés pour que sa valeur soit nulle : au prix initial de la matière première s'ajoutent des frais de main-d'œuvre considérables; les fabricants qui font breveter des procédés nouveaux cherchent à en tirer le plus de bénéfice possible, et les nombreux millions gagnés depuis quarante ans par les fabriques de couleurs artificielles françaises, et surtout étrangères, sortent en réalité de la bourse des teinturiers.

La sphère des connaissances ne peut que s'élargir de jour en jour, mais jamais la chimie, quelle que soit sa puissance, ne pourra arriver à créer; elle ne peut que transformer. Ne pouvant rien faire avec rien, l'industrie chimique peut, dans certains cas, se trouver en concurrence directe avec l'industrie rudimentaire des couleurs naturelles : l'indigo nous en fournit un exemple.

En effet, nous n'avons pas affaire ici à un produit naturel comme la garance, qui ne contient qu'un faible pourcentage de matière colorante. L'indigo est un produit manufacturé, et les belles sortes renferment les quatre cinquièmes de leur poids de matière colorante pure. La différence entre les indigos riches et les indigos pauvres montre que le mode d'extraction joue un rôle important dans la teneur en indigotine, et fait supposer qu'en soignant convenablement la fabrication, on pourrait arriver à donner au commerce un produit uniforme, en admettant, ce qui d'ailleurs n'est pas prouvé, que les consommateurs l'exigent.

Voilà donc deux industries en parallèle : l'une, l'industrie chimique, cherche à transformer, par une série de modifications successives, le produit initial en composé colorant; l'autre, l'industrie agricole, a pour elle une aide puissante : la fertilité prodigieuse des terres tropicales. L'industrie chimique arrive enfin à donner le produit colorant pur; l'industrie agricole l'extrait de la plante, dans un état de moindre pureté il est vrai, mais précisément la présence de certaines impuretés constitue la supériorité du produit naturel sur le produit artificiel. On voit, par ce court exposé, que la culture de l'indigo n'est pas à la veille d'être abandonnée comme celle de la garance; les producteurs d'indigo gagneront un peu moins que par le passé, mais il leur reste encore une marge importante dans les perfectionnements possibles de l'exploitation agricole et de l'extraction industrielle.

Si l'on joint à ces diverses considérations celles du bon marché exceptionnel de la main-d'œuvre dans les pays producteurs d'indigo, on peut supposer que la fabrication de l'indigo artificiel laissera subsister longtemps encore le produit naturel.

Il n'en est pas de même d'autres matières colorantes comme la cochenille, le curcuma, le rocou, le carthame, le bois rouge et autres, l'orseille, etc.,

(1) Voy. G. Pennetier, *Leçons sur les matières premières organiques*, p. 495. G. Masson, Paris, 1881.

Digitized by Google

dont les succédanés, de composition chimique d'ailleurs absolument différente, se fabriquent aujourd'hui à des prix qui ne permettent plus de lutter avec quelque chance de succès.

La cochenille, qui en 1859 valait encore 12 francs le kilogramme, vaut aujourd'hui moins de 3 francs.

Mais si les produits naturels simplement colorants tendent à disparaître l'un après l'autre de la consommation, ceux qui à leurs propriétés tinctoriales joignent des qualités d'une autre nature, ont été beaucoup moins atteints par l'invasion des couleurs artificielles.

J'ai dit, dans une précédente étude, pourquoi le cachou, par exemple, voit son emploi augmenter : c'est que les fils et tissus teints en cachou se trouvent en même temps tannés, et acquièrent une plus longue durée.

Le bas prix auquel est arrivé le cachou rend peu intéressantes les tentatives de préparation artificielle de ce produit; on comprend, en effet, que le chimiste soit tenté par l'idée de transformer des corps de peu de valeur en composés d'un prix élevé, comme l'indigo, la quinine, la vanilline, le musc, etc., mais le problème est peu captivant quand il s'agit de remplacer une matière naturelle dont la production sans culture est, pour ainsi dire, illimitée.

De plus, comme je le disais au commencement de cette étude, la solidité des teintures obtenues au moyen du cachou est difficile à réaliser avec d'autres produits, et, en outre, les exigences justifiées du consommateur ne permettent pas l'emploi de colorants d'une autre nature. On ne permet même pas de se servir, pour la fixation de la couleur des tissus destinés à l'armée et à la marine, d'autres sels métalliques que le bichromate de potasse.

Pour s'assurer que les prescriptions ont été observées, on incinère 8 à 10 centimètres carrés du tissu teint, en ajoutant aux cendres un peu de carbonate et d'azotate de potasse.

On dissout dans l'eau la matière délayée et on filtre. On ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'alcool, et on fait bouillir quelques instants.

La liqueur doit devenir d'un beau vert-émeraude et dégager l'odeur caractéristique de l'aldéhyde.

En précipitant l'oxyde de chrome par l'ammoniaque, on s'assure qu'il n'y a pas de métaux étrangers en quantité appréciable.

Le *Casuarina*, bien que différant notablement du cachou par sa nuance, a cependant des propriétés générales qui le rapprochent beaucoup de ce colorant.

J'ai soumis l'extrait aqueux de l'écorce aux divers réactifs usités en pareil cas; on peut voir, par le tableau suivant et par comparaison avec ceux que j'ai dressés précédemment pour le Cu-Nao, le Cay-Dà et le Cay-Duoc, la grande analogie qui existe entre ces colorants.

Gélatine	Précipité volumineux chocolat clair.
Alun	Précipité brun Van-Dyck.
Acétate d'alumine	— — —
Acétate ferreux	Précipité brun noirâtre.
Acétate ferrique	Précipité noir noir.
Sulfate ferreux	Précipité brun noirâtre.
Sulfate ferrique	Précipité abondant olive noirâtre.
Sulfate de cuivre	Précipité brun jaunâtre.
Bichromate de potasse	Précipité brun cachou, très abondant.
Chromate cuproammoniacal	Précipité brun cachou foncé très abondant.
Acétate de plomb	Précipité abondant, chocolat clair.
Acide sulfurique dilué. — chlorhydrique. — nitrique	La solution se trouble et donne un précipité brun vif moins intense que la liqueur primitive.
Ammoniaque. Soude	Précipité se redissolvant avec coloration plus foncée.
Ferrocyanure	Trouble brun.
Ferricyanure	Précipité brun très jaunâtre.
Bichlorure de mercure	Rien.
Nitrate d'argent	Précipité brun vif.
Chlorure de chaux	Précipité brun, virant peu à peu au jaune.
Vanadate d'ammoniaque	Précipité brun jaunâtre clair.
Solution vanadique	Précipité brun foncé.
Chlorure d'or	Précipité brun violacé très foncé.

Les essais d'impression auxquels j'ai soumis l'extrait m'ont donné, comme je viens de le dire, une nuance sensiblement différente de celle du cachou brun, mais par cela même très intéressante, étant donné qu'elle représente précisément le type d'une catégorie spéciale de tissus d'exportation.

Les essais de teinture sur coton filé, que notre aimable collègue, M. Émile Blondel, a bien voulu faire, ont donné exactement les mêmes résultats que les essais d'impression.

La nuance est la même, ainsi que le rendement par comparaison avec le cachou brun.

Il est donc intéressant de faire des essais d'application en grand de l'écorce de *Casuarina* à la teinture; d'abord pour l'obtention des nuances directes données par cette matière colorante, et aussi pour des nuances composées dans lesquelles on exige une solidité parfaite à l'air et la lumière, que permet de réaliser cette substance.

J'insisterai, en terminant, sur l'avantage qu'il y aurait à expédier en France, non pas l'écorce telle quelle, mais un extrait préparé sur place. Il y a à cela beaucoup de raisons. Les frais de transport seraient beaucoup moindres. On pourrait utiliser non seulement l'écorce, mais les pousses et les menues branches. Tous les déchets contribueraient à la fabrication de l'extrait, dont la préparation serait peu onéreuse étant donné l'extrême bon marché de la main-d'œuvre dans les pays producteurs.

Il faut aussi tenir compte de la modification profonde que subissent les matières colorantes et les autres principes immédiats par la dessiccation. Les glucosides colorants s'altèrent spontanément. Dans le Cu-Nao, ainsi que je l'ai constaté, les facultés colorantes ont totalement disparu dans la racine desséchée.

Il me paraît que l'extrait préparé sur place, avec la plante fraîche, serait beaucoup meilleur que celui qui a pour base la plante ou l'écorce sèches. Quelle comparaison peut-on faire, par exemple, entre du vin de raisin frais et du vin fait avec le même raisin desséché.

Ce qui me confirme dans mon opinion, c'est que des cachous, préparés récemment par des procédés

Digitized by Google

perfectionnés, mais avec des matières premières desséchées au préalable, donnent au laboratoire d'excellents résultats, mais ne rendent pas aussi bien à l'atelier, la sève ayant été résorbée par la partie ligneuse; on est obligé d'employer des artifices spéciaux pour maintenir la dissolution (en alcalisant le bain par l'ammoniaque ou des sels de soude).

Il me reste à dire un mot des propriétés thérapeutiques du *Casuarina*; vous comprendrez, messieurs, pourquoi je ne m'étends pas sur ce point particulier.

Les propriétés astringentes de cette écorce ont été mises à profit dans certains cas de dysenterie, d'atonie ou d'ulcération des gencives, etc.

Ces emplois justifieraient, en partie tout au moins, les assertions de beaucoup de vieux contremaîtres de teinture, qui considèrent le cachou comme un remède universel, et prétendent en avoir obtenu d'excellents résultats dans les maladies les plus diverses.

Janvier 1899.

NOUVELLES COULEURS

Noir d'anthraquinone (*Badische*).

Aux noirs Vidal et immédiat de la série des colorants genre cachou de Laval, vient de succéder le noir d'anthraquinone qui donne un noir moins bleuâtre que les deux colorants cités. Le bain de teinture doit représenter en volume à peu près 12 fois le poids du coton à teindre; ajouter 20 % de sulfure de sodium et 100 % de sel marin; entrer à 60°, porter rapidement au bouillon, faire bouillir 1 heure. Laver soigneusement après teinture (résistance au frottement), étendre 1 heure à l'air et finalement passer dans une solution de bichromate additionnée d'acide sulfurique, environ 5 % de bichromate et autant d'acide. Pour arriver au noir noir, il faut de 20 à 25 % de colorant. La solidité aux acides et aux alcalis est bonne, la solidité au lavage est très bonne; pourtant, après une lessive au bouillon d'une 1/2 heure avec du coton blanc, celui-ci est coloré légèrement. En teignant la laine, combinée avec du coton teint au noir d'anthraquinone, en bain acide, le colorant dégorge également un peu sur la laine. Il n'est pas facile du tout d'obtenir des teintures parfaitement unies avec le colorant en question, mais ces difficultés ont existé aussi pour les autres colorants noirs de cette famille, et en se conformant strictement à la recette de la maison, l'expérience aidant, il ne sera pas difficile d'arriver au résultat voulu.

En somme, c'est un beau produit dont la nuance noir neutre complète les noirs genre cachou de Laval existants.

Réactions. — Poudre noir bleuâtre, très soluble dans l'eau froide, la solution est noir bleu; par addition de NaOH, cette solution devient bleu noir. HCl + $SnCl^2$: précipité noir brun, devient plus jaunâtre à chaud. HCl seule donne un précipité noir avec dégagement d'acide sulfhydrique. H^2SO^4 conc. : insoluble. Alcool : insoluble.

Brun kryogène (*Badische*).

C'est également un colorant soufré dont la nuance se rapproche de celle du cachou de Laval; pour nuances brun foncé, il faut employer jusqu'à 40 % du colorant. Teindre à froid avec addition de sel marin. La solidité aux acides et aux alcalis est bonne, la solidité au lavage est très bonne; à l'ébullition, le brun kryogène salit légèrement le blanc, mais la résistance au savon et à la soude au bouillon devient presque parfaite par une oxydation sur la fibre avec l'un des oxydants en usage; en général, la solidité des teintures directes suffira amplement. Lors de la teinture ultérieure de la laine en bain acide, en présence du coton teint au brun kryogène, celui-ci salit légèrement la fibre animale. La solidité à la lumière du brun kryogène est très bonne, une propriété caractéristique des colorants de ce groupe.

Pour augmenter l'éclat de la nuance, on peut ajouter des colorants basiques au bain de teinture (vésuvine, cerise, violet méthyle, etc.); du reste, la nuance de ce colorant se prête aux combinaisons les plus variées.

Réactions. — Poudre noire très soluble dans l'eau qu'elle colore en brun jaunâtre. NaOH : pas de changement. HCl : précipité noir brun, dégagement d'acide sulfhydrique. HCl + $SnCl^2$: précipité brun qui devient un peu plus clair à l'ébullition. H^2SO^4 conc. : insoluble. Alcool : insoluble.

Noir bleu direct 2B (*Bayer*).

Colorant azoïque destiné particulièrement à la teinture directe du coton qui se teint en présence du sulfate de soude et d'une petite quantité de soude en nuances noir bleu très vives. La solidité aux acides, aux alcalis est bonne; la solidité au lavage est celle des colorants noirs directs, c'est-à-dire faible, de même que la solidité au chlore. Ne se prête guère à la teinture des tissus à fibres mixtes parce que l'affinité pour les fibres animales est plus prononcée, à l'ébullition, que pour le coton. On peut employer le noir bleu direct 2B pour placages, le sel d'étain et la poudre de zinc donnent des enlevages blancs. La marque 2B se rapproche beaucoup, quant aux propriétés générales, du noir bleu direct B de la même maison; toutefois, la nuance en est plus vive et, de plus, 2B est meilleur marché; par exemple, il ne faut que 2,5 % du noir bleu direct 2B, remonté avec 0,25 % de violet méthyle et 0,15 % de bleu méthylène dans le bain de lavage, pour arriver à un bleu-marine très vif sur coton en bourre.

Réactions. — Poudre brun noir, peu soluble à froid, très soluble à chaud en noir bleu. NaOH : précipité bleu. HCl : précipité bleu. HCl + $SnCl^2$ décolorent la solution aqueuse rapidement. La solution dans H^2SO^4 concentré est colorée en bleu; par addition d'eau : précipité noir bleu. Insoluble dans l'alcool.

Noirs pour mi-laine B, R (*Bayer*).

La maison Bayer vient de lancer ces spécialités pour la teinture de la mi-laine en noir, les deux fibres se teignant uniformément en bain neutre additionné de sulfate de soude. La marque B donne un noir noir, la marque R un noir rougeâtre; la soli-

Digitized by Google

dité des deux produits aux alcalis et aux acides est bonne, la résistance au lavage et à la lumière est assez bonne, mais ils ne résistent pas au chlorage et au soufrage, ainsi qu'aux oxydants comme le bichromate de potasse. L'importance toujours croissante des tissus mi-laine, pour lesquels le noir joue le rôle principal, exige des colorants teignant en un seul bain, et cette condition est très bien remplie par les deux produits en question qui donnent des nuances très nourries avec 5 % de colorant. Ils se prêtent aussi aux enlevages colorés.

Réactions.

	B	R
Aspect.	Poudre brun noir.	Id.
Solut. dans l'eau.	Soluble dans l'eau froide en bleu noir.	Id.
NaOH.	Précipité noir bleu	Id.
HCl.	Précipité bleu noir.	Précip. noir violet.
$SnCl^2 + HCl$.	D'abord préc. bleu noir qui se redissout lentement en se décolorant.	Id.
Solut. dans H^2SO^4 concentré.	Bleu.	Id.
Addition d'eau à la solut. sulfurique.	Précipité bleu noir.	Id.
Alcool.	Peu soluble, coloration bleue.	Id.

ORANGE OXYDIAMINE G, R (*Cassella*).

Colorants substantifs dont la solidité aux acides et aux alcalis est bonne; la solidité à la lumière est assez bonne pour la marque G, tandis que R résiste moins à l'insolation. La résistance au chlore des deux marques est faible. Les oranges oxydiamine sont employés surtout pour la teinture du coton; sur mi-laine, les résultats ne sont pas satisfaisants, mais dans la teinture de la mi-soie cette dernière fibre n'absorbe que peu de colorant en bain faiblement alcalin. En présence du sulfate de soude, la laine donne des teintures solides au foulon, les teintures sur soie sont solides à l'eau. Avec la poudre de zinc et le sel d'étain, la marque G donne des enlevages blancs rongés; la marque R ne se ronge que difficilement et les blancs ne sont pas purs.

Réactions. — Poudre brun rouge, assez difficilement soluble dans l'eau froide, mieux à chaud; coloration brun jaunâtre. NaOH : précipité brun jaunâtre. HCl : précipité brun orangé. $SnCl^2 + HCl$: D'abord précipité brun orangé, qui se redissout à chaud en se décolorant. La solution dans l'acide sulfurique concentré est colorée en brun orangé, qui passe au brun jaune par addition d'eau et dépose finalement un précipité brun orangé. Insoluble dans l'alcool.

BLEUS ACÉTYLÈNE 6B, 3B, BX, 3R (*Soc. pour l'Ind. Chim.*).

Les bleus acétylène sont des colorants directs qui se teignent sur bain neutre, avec du sulfate de soude. La solidité aux acides des marques 6B et 3R est bonne, la nuance des marques 3B et BX devient rougeâtre; la résistance aux alcalis est faible : 6B, 3B et 3R passent au bleu rougeâtre, BX au bleu noir, la solidité au lavage est bonne pour toute la série, ainsi que la solidité à la lumière; la résistance au chlore est faible. Bien que ces colorants ne teignent que le coton en bain neutre (sulfate de soude), ils ne se prêtent pas à la teinture de la mi-laine parce qu'ils repassent en partie sur la laine lors de la teinture ultérieure de cette fibre en bain acide. Le sel d'étain, ainsi que la poudre de zinc, donnent des enlevages blancs.

Réactions.

	6B	3B	BX	3R
Aspect.	Poudre bleu grisâtre.	Id.	Id.	Poud. brune.
Solution dans l'eau.	Soluble dans l'eau froide, color. bleue.	Id.	Id.	Soluble dans l'eau froide, col. violette.
NaOH.	Sans action.	Plus rougeât.	Bleu rouge.	Rouge-cram.
HCl.	Précip. bleu.	Id.	Id.	Précip. bleu rougeâtre.
$SnCl^2 + HCl$.	Préc. bleu qui se redissout peu à peu en se décolor.	Id.	Id.	Id.
H^2SO^4 concentré.	Solut. bleue verdâtre.	Solution vert bleuâtre.	Solut. bleue.	Id.
Add. d'eau à la solut. sulf.	Précip. bleu.	Id.	Id.	Précip. bleu rougeâtre.
Alcool.	Insoluble.	Id.	Id.	Id.

BLEU INDIGÈNE BB, B, R (*Soc. pour l'Ind. chim.*).

Ces colorants sont fabriqués d'après le B. F. 274751 de la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, brevet qui revendique les colorants du type :

p-diamine < acide aminonaphtolsulfonique-crésidine / acide naphtolsulfonique

qui ressemblent aux colorants genre diaminogène en ce que leur solidité est considérablement augmentée par développement sur la fibre avec le β-naphtol.

Teindre au bouillon avec du sel marin ou du sulfate de soude, avec une petite quantité de savon ou de soude. Les nuances directes sont ternes et ne présentent aucun intérêt; par diazotage et développement avec du β-naphtol, on arrive à des nuances variant du bleu légèrement verdâtre au bleu légèrement rougeâtre; la solidité aux acides et aux alcalis est bonne, la solidité au lavage et à la lumière bonne, sans dépasser pourtant la bonne moyenne. Pour enlevages, la maison recommande la formule suivante :

Poudre de zinc.....	690 gr.
Gomme 1 : 1.....	800 gr.

Bien mélanger et ajouter :

Glycérine.....	50 c.c.
Ammoniaque.....	50 —
Bisulfite à 36° B.....	300 —

Imprimer, vaporiser 1 heure sans pression, passage en acide dilué (20 c.c. d'acide sulfurique 5° B. par litre), laver.

Digitized by Google

Réactions.

	B	BB	R
Aspect.	Poudre grise.	Id.	Poud. brun rouge.
Solution dans l'eau.	Très soluble dans l'eau froide, coloration bleue.	Id.	Colorat. bleu rougeâtre.
NaOH.	Précipité bleu.	Id.	La solut. devient plus rougeâtre, finalement précipité rouge bleuâtre.
HCl.	Précipité violet.	Id.	Id.
$SnCl^2$ + HCl.	Précip. violet qui se décolore peu à peu en entrant en solution.	Id.	Id., ne se décolore qu'à chaud.
Solution dans H^2SO^4 conc.	Bleue.	Id.	Id.
Add. d'eau à la solution sulfur.	Précipité bleu.	Id.	Id.
Alcool.	Peu soluble, coloration bleue.	Insoluble.	Peu soluble, coloration bleu rougeâtre.

Orangé pyramine 3G (*Badische*).

La Badische vient de lancer une nouvelle marque d'orangé pyramine qui ne présente plus l'inconvénient fâcheux de ne se dissoudre dans l'eau chaude que difficilement; la marque 3G est plus jaune et facilement soluble dans l'eau chaude, tout en partageant la vivacité de la nuance qui caractérise l'orange pyramine. Teindre avec du sulfate de soude et de la soude; la solidité aux alcalis est bonne; l'acide acétique ne change pas la nuance, tandis que l'acide sulfurique, 5° B. la fait virer au brun.

Sa solidité à la lumière et au lavage est moyenne, il ne résiste pas au chlore. L'orangé pyramine 3G est destiné en premier lieu à la teinture du coton; dans la teinture de la mi-soie et de la mi-laine, les deux fibres se teignent uniformément. Se teint également sur laine et soie en nuances orangé très jaunâtres qui ne présentent naturellement pas le même intérêt que sur coton. La poudre de zinc donne des blancs assez purs, le sel d'étain ne se prête pas aux enlevages sur ce colorant.

Réactions. — Poudre brun orangé, difficilement soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, coloration jaune orangé; NaOH donne un précipité jaune orangé; HCl un précipité brun. $SnCl^2$ + HCl donnent d'abord un précipité brun jaunâtre qui se décolore à chaud en se dissolvant. H^2SO^4 concentré : solution jaune brun; par addition d'eau : précipité rouge bleuâtre qui passe finalement au brun jaunâtre. Soluble dans l'alcool.

Rouge salicine 2G, G et B (*Kalle*).

La nuance de ces trois colorants varie du rouge très jaunâtre au rouge bleuâtre; on teint la laine en présence de 10 % de sulfate de soude et de 2 % d'acide sulfurique, et l'on traite finalement avec 1 % de chromate ou 1 % de fluorure de chrome sur le même bain. On obtient ainsi des teintures solides au foulon, mais il est à remarquer que les colorants perdent tous en vivacité par ce traitement, surtout la marque 2G qui passe de l'écarlate jaunâtre au jaune rougeâtre terne. La solidité au foulon sans traitement subséquent au chrome est moyenne, la solidité au soufrage est bonne, de même que la solidité à la lumière, aux alcalis et aux acides; les teintures sur soie ne sont solides ni à l'eau ni au savonnage.

Réactions.

	Rouge salicine 2G	G	B
Aspect.....	Poudre brune.	Poudre brun rougeâtre.	Poudre noir verdâtre à reflets métalliques.
Solub. dans l'eau.	Assez solub. dans l'eau froide, mieux à chaud, coloration rouge jaunâtre.	Id. Coloration rouge jaunâtre.	Id. Coloration rouge bleuâtre.
— dans l'alcool..	Peu soluble, même colorat.	Id.	Id.
HCl.....	En solution concentrée, précipité brun rougeât. qui se redissout dans beaucoup d'eau.	Id.	Id.
NaOH.....	Solution brun jaunâtre.	Solution rouge jaunâtre.	Solution rouge bleuâtre.
H^2SO^4 conc.....	Solut. rouge-cerise par addition d'eau : comme pour HCl.	Id.	Solution violette. Précipité par addition d'eau, soluble dans l'excès.
HCl + $SnCl^2$....	Précipité brun rougeâtre qui se redissout assez vite à froid en devenant incolore.	La solution se décolore lentement à froid, mieux à chaud.	La solution se décolore assez lentem. à froid, très vite à chaud.

B.

Chromocyanines et indalizarines (*Durand, Huguenin et Cie*).

Dans le numéro du mois de mai, p. 174, il a été déjà question des chromocyanines. Depuis cette époque, les essais à la lumière ont été terminés, ils ont donné des résultats remarquables. La marque V tient au soleil comme la céruléine; la marque B n'est pas tout à fait aussi solide, mais elle équivaut à celle du bleu d'alizarine.

Les indalizarines appartiennent à l'importante famille des gallocyanines. Ces nouveaux produits, dérivés leuconiques et sulfités, possèdent, en ce qui concerne la solidité, les caractères principaux de la série des chromocyanines, bleu PRC et gallocyanine brillante (Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 174).

Les indalizarines R, 2R, J, JR, présentent pour leurs applications en général, vu leur grande solubilité, les avantages des produits ci-dessus.

En impression coton avec mordant de chrome, les indalizarines donnent des nuances se rapprochant beaucoup du bleu d'alizarine, mais plus vives; les couleurs préparées ont l'avantage de bien se conserver.

Les indalizarines R et 2R sont les plus brillantes et s'emploient spécialement pour la teinture des tissus foulardés en acétate ou bisulfite de chrome, puis rongés (éch. n° 63); on commence la teinture à froid et monte en 40 minutes à l'ébullition, laisse bouillir 1/4 d'heure, puis on lave; les blancs sont purs et il est inutile de recourir au chlorage ou au savonnage.

Nous reviendrons avec échantillons à l'appui sur l'application des indalizarines avec les autres mordants métalliques, et leur emploi en teinture et impression des fibres animales.

Digitized by Google

Réactions.

	Indaliza-rine R, pâte gris verdâtre	J liquide ver-dâtre.	2R pâte gris ver-dâtre.	JR pâte verdâtre.
Action de H^2SO^4	Brun jaune pâle	Brun rou-geâtre.	Brun viol.	Brun viol.
puis MnO^2.	Violet.	Viol. bleu.	Viol. bleu.	Viol. bleu.
H^2SO^4 puis H^2O.	Violet.	Violet.	Violet.	Violet.
Acétate de soude + H^2O.	Tous solubles, la solution devient lentement bleue à l'air.			
Soude caustique + H^2O	Solutions brunes devenant très rapidement bleues à l'air.			
Nitrite de soude + H^2O.	Devient bleu peu à peu à froid, de suite à chaud.			

Réactions sur tissu imprimé (laque de chrome).

H^2SO^4..... ...	Violet rougeâtre, solution violette.
HCl...	Bleu violet, solution rouge.
HNO^3....	Brun, puis décoloration, solution incolore.
$SnCl^2$ + HCl.....	Passe rapidement à chaud au vert, puis, lavé et chromaté, reprend sa nuance bleue.
NaOH.....	Brun.
NH^3.....	Bleu violacé, puis violet terne.

D.

NOIR ET BLEU IMMÉDIAT
(*Cassella et Manuf. Lyonnaise*).

Depuis l'étude publiée sur le noir immédiat, son emploi s'est très répandu et son mode de teinture s'est beaucoup perfectionné. Enfin, une couleur intéressante de la même classe a fait son apparition : c'est le *bleu immédiat*. Nous nous proposons de consacrer à ces produits une étude détaillée. Aujourd'hui, nous donnons seulement une application du noir immédiat à la teinture des tissus (éch. n° 66).

L.

REVUE DES JOURNAUX

SOIE ARTIFICIELLE. — Sur sa fabrication au moyen de gélatine, par **ADAM MILLAR** (*J. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1899, *p.* 16. Voy. *R. G. M. C.*, Soie Vanduara, **3**, p. 58). — Bien que la soie ait une résistance supérieure aux autres filaments textiles, c'est surtout son aspect lustré qui lui donne sa valeur, et c'est la reproduction de cette surface lustrée qui est le but des tentatives en vue d'obtenir un substitut de la soie.

Une autre qualité de la soie réside dans la longueur et la finesse des filaments individuels, ce qui permet d'obtenir des fils très fins et suffisamment résistants.

L'un des principaux avantages de la soie artificielle préparée avec la gélatine est sa production économique et l'on pourra sans doute remédier aux défauts qu'elle présente par l'application de la chimie organique.

Pour l'obtenir, on prépare une solution épaisse de bonne gélatine ; on fait digérer pendant une heure à froid 2 k. de gélatine de bonne qualité cassée en morceaux très petits et tamisés avec 1 l. d'eau, puis chauffe pendant 1 h. au b.-m. à 50° en remuant une ou deux fois.

Pour étirer en filaments, on place la solution ainsi obtenue à l'intérieur d'un cylindre en cuivre à double enveloppe et chauffé à la vapeur. La gélatine s'écoule en filaments par de petits orifices situés à la partie inférieure du cylindre. Les filaments sont reçus sur une bande sans fin sur laquelle ils sèchent en moins d'une minute et peuvent être enroulés sur une bobine.

Les filaments sont ensuite tordus ensemble et disposés en couches minces sur un dévidoir en métal d'un diamètre d'environ 30 centimètres. Un certain nombre de dévidoirs sont placés à la température ordinaire dans une chambre où l'on a disposé une faible quantité d'aldéhyde formique. Dans ces conditions, la gélatine devient insoluble, même dans l'eau bouillante, et possède un beau lustre.

On expose les dévidoirs à l'air jusqu'à ce que l'odeur de la formaldéhye ait disparu, et la soie artificielle enroulée sur des bobines est prête pour le tissage.

Pour obtenir de la soie de couleur, il suffit d'ajouter la matière colorante (0,8 à 0,15 °/₀) à la gélatine.

Pour obliger la gélatine à traverser les ouvertures qui sont d'un centième de pouce (1 pouce = 2 cm 54), on fait communiquer le cylindre qui contient la solution avec de l'air légèrement comprimé et on règle la finesse des filaments en variant la vitesse de la bande sans fin (une vitesse de 60 mètres à la minute donne des filaments d'un millième de pouce de diamètre).

La résistance de la soie artificielle est très inférieure à celle de la soie ordinaire, surtout quand elle est mouillée, et elle absorbe de 50-80 °/₀ de son poids d'eau.

L'auteur indique un dispositif permettant de déterminer facilement la résistance de la gélatine basé sur la détermination du poids nécessaire pour briser une bande de papier recouverte de gélatine.

R. L.

CELLULOSE. — Note sur quelques nouveaux développements de son industrie, par **C.-O. WEBER** (*J. of the Soc. of Dyers f. Colourists*, 1899, p. 124). — De nouvelles applications de la cellulose reposent sur la production industrielle du dérivé tétracétylé que l'auteur prépare de la manière suivante :

On traite de la cellulose de bois avec 20 °/₀ de soude caustique ; après quelques heures de contact, on presse et ajoute du sulfure de carbone pour former le xanthate ; celui-ci est dissous dans de l'eau, la sol. est abandonnée quelque temps, puis on y fait passer un courant de SO^2, ce qui précipite la cellulose sous la forme d'un hydrate $C^6H^{12}O^6$. Contrairement à la cellulose primitive, cet hydrate forme un dérivé tétracétylé.

La pâte de l'hydrate additionnée d'une quantité moléculaire d'acétate de magnésium est évaporée à sec, et le produit mélangé à un peu d'anhydride acétique est additionné de deux molécules de chlorure d'acétyle. La température s'élève à 70-80° et on ajoute par petites portions du nitrobenzène.

Cette dernière addition a pour but de modérer la réaction, et si on l'omettait les produits obtenus sur

Digitized by Google

une grande échelle seraient cassants et par suite sans valeur. Le nitrobenzène ne doit s'introduire qu'après que le chlorure d'acétyl a été bien incorporé au mélange (1).

La sol. d'acétate de cellulose dans le nitrobenzène est précipitée au moyen d'alcool, le tétracétate de cellulose est filtré et la sol. fractionnée pour séparer l'alcool du nitrobenzène.

Le tétracétate de cellulose est lavé pour enlever l'acétate de magnésium. Il se dissout dans le chloroforme, le nitrobenzène, l'épichlorhydrine, l'aniline, la quinoléine, le benzoate d'éthyle; il est insoluble dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'éther, etc. Cependant la sol. chloroformique peut être diluée à volonté avec de l'acétone sans former de précipité.

Le tétracétate de cellulose se fabrique en grand et sera bientôt placé sur le marché. C'est une substance colloïdale et l'on peut obtenir de minces pellicules dont l'épaisseur n'est que 1/58000 de pouce. Ces *films* sont absolument homogènes, et les plus minces présentent les couleurs interférentielles.

Par suite de sa stabilité, le produit se prête à un grand nombre d'applications. Il est impossible de le saponifier avec la soude aqueuse; la soude alcoolique le saponifie, mais donne une pellicule de cellulose qui ne présente aucune différence avec la pellicule du tétracétate (quand celui-ci est bien préparé et ne contient pas de produits hydrolysés).

Parmi les usages possibles du tétracétate de cellulose, l'auteur indique : les pellicules photographiques; comme isolateur électrique, il est supérieur au caoutchouc; pour les applications textiles, le tétracétate a l'avantage d'être imperméable à l'eau. R. L.

INDIGOS (**Sur les α et β-naphtalène**), par **H. WICHELHAUS** (*Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXII, p. 1236). — L'auteur a préparé autrefois (*Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXVI, p. 2547) les indigos de la série du naphtalène en faisant réagir l'acide chloracétique sur l'α ou sur le β-naphtylamine en présence d'acétate de sodium, puis en chauffant le produit de la réaction jusque vers 290° après l'avoir additionné de potasse, et enfin en faisant passer un courant d'air dans la solution aqueuse du produit ainsi obtenu; les rendements étant mauvais, les indigos verts que l'on pouvait ainsi préparer ne pouvaient pas prétendre à une application industrielle. Entre temps, Rubin Blank a communiqué un procédé de préparation de l'indigo qui peut très bien être utilisé dans la série du naphtalène. Ce procédé, dont nous avons rendu compte dans cette *Revue* même (2), consiste d'une manière générale à chauffer l'éther malonique de l'α ou de la β-naphtylamine pour le transformer en éther naphtylindoxylique qui, oxydé en solution alcaline, fournit l'indigo correspondant.

L'auteur a voulu fixer les rendements que l'on pouvait obtenir par ce nouveau procédé et il s'est attaché spécialement à l'étude du β-naphtalène-indigo, qui est la meilleure des deux matières colorantes en question. L'éther β-naphtylamidomalonique que l'on obtient sans pertes sensibles au moyen de l'éther brommalonique, donne 83 1/2 °/₀ du rendement théorique en éther naphtylindoxylique. La transformation plus ou moins intégrale de celui-ci en indigo dépend de la concentration de la liqueur alcaline; le meilleur résultat a été obtenu avec une solution à 30 °/₀, le rendement a été de 54 °/₀ de la théorie. Le produit, qui a été préparé en grand par MM. L. Cassella et C° à Francfort-sur-le-Mein, est de bonne qualité; la plus grande portion est soluble dans l'aniline et cristallise, il ne reste que peu d'impuretés insolubles dans l'aniline, mais solubles en brun dans l'alcool. D'après les essais de teinture comparatifs faits par M. le Dr Lehne avec l'indigo du Bengale et le β-naphtalène-indigo, ce dernier donnerait une nuance plus foncée : il serait aussi solide sur coton au lavage, aux acides et au chlore que l'indigo de cuve ordinaire; sur laine, il présente une résistance au foulon et aux acides un peu supérieure à celle de ce même bleu. La maison Michaelis et C° à Cottbus, qui a aussi essayé la nouvelle matière colorante, estime que l'on peut obtenir au moyen du naphtalène-indigo sans cuisson tout un groupe de couleurs « mode » complètement solides.

Les propriétés intéressantes des naphtalène-indigos ont engagé l'auteur à en préparer les dérivés sulfoniques. L'acide sulfurique concentré paraît réagir déjà à la température ordinaire sur l'α-naphtalène-indigo pour donner un *acide disulfonique*. Avec le β-naphtalène indigo, la réaction est un peu différente; il se forme en premier lieu un *acide monosulfonique*, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution est rouge pourpre à la lumière directe, mais elle teint en vert. Si l'on opère à chaud avec l'acide sulfurique ordinaire, il se forme des acides polysulfoniques dont la séparation n'est pas possible. Avec l'acide à 25 °/₀ d'anhydride à la température ordinaire, ou même en chauffant, on obtient un *acide trisulfonique*. Enfin, avec de l'acide à 40 °/₀ d'anhydride et à 50-60° pendant 2 h. 1/2, ou avec l'acide chlorosulfonique pendant 5 h. à 110°, on obtient un *acide tétrasulfonique*.

Ces acides sulfoniques en solution aqueuse et à l'ébullition se fixent convenablement sur soie. Ils teignent tous la laine de la même manière en vert bleuâtre, en présence d'acide sulfurique et de sel de Stauber. La nuance est plus vive qu'avec la cuve. Ces acides enfin n'égalisent pas aussi bien que le carmin de bleu d'indigo, mais ils résistent mieux à l'action de la lumière et ils sont complètement solides au foulon. F. R.

TEINTURE DU COTON EN ÉCHEVEAUX (**Progrès réalisés dans la**), par le Dr **BRUNO MARQUARDT** (*Färber-Zeitung*, 1899, p. 151). — L'auteur passe en revue, dans cet article, les derniers perfectionnements apportés dans la teinture du coton en écheveaux. Il rappelle d'abord l'amélioration apportée à la solidité des teintures obtenues avec les colorants artificiels par l'usage des sels métalliques, amélioration qui a permis d'obtenir d'excellents noirs, particulièrement avec le noir dianile (Höchst), les noirs chromanile et columbia de l'Actien Gesellschaft de Berlin, les différentes marques de noirs directs des Farbenfabrik et les noirs diaminéral et oxydiamine de Cassella (1). Un autre procédé pour conférer à ces colorants une grande solidité au lavage et en foncer la nuance, est le passage ultérieur en paranitraniline diazotée. Ce dernier traitement est particulièrement indiqué pour les bruns diamine nitrazol, le brun benzonitrol, ainsi que pour certains noirs (2). Cette méthode a été généralisée par l'emploi

(1) Voy. B. F. 280848, *R. G. M. C.*, **3**, p. 94 et remarques.
(2) *R. G. M. C.*, 1898, p. 390.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1897, p. 363, 364.
(2) Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 301.

Digitized by Google

de produits pouvant éviter de faire soi-même le diazonitrobenzol, tels que le rouge nitrosamine, le rouge azophore et le nitrazol. L'Actien Gesellschaft de Berlin a encore fait faire un pas à ce procédé en indiquant d'ajouter au bain de diazo du sulfate de cuivre. Les teintures ainsi traitées sont beaucoup plus solides au lavage, et leur résistance à la lumière est améliorée. Ce traitement réussit particulièrement bien avec la chrysamine, le brun Congo, l'orange de toluylène, le brun Columbia, le brun chromanile, le bleu Chicago, le noir Zambèse et le noir Columbia.

Comme autre amélioration dans la teinture en colorants directs, il faut aussi citer la teinture en bain froid, laquelle donnerait des résultats tout aussi bons que la teinture à chaud, en ce qui concerne la solidité au lavage. D'après le procédé original de la Fabrique de Berlin, on dissout le colorant dans l'eau chaude, et l'ajoute au bain froid avec une addition de 2 à 5 gr. sulfate de soude cristallisé et 5 gr. savon pour tons clairs, ou 5 à 15 gr. sulfate de soude et 3 gr. savon pour tons foncés. Le savon peut être avantageusement remplacé par 1 gr. 5 huile pour rouge et un peu de sel de soude. On teint en bain aussi court que possible, entre à froid sans qu'il soit besoin de mouiller au préalable, marche 3/4 d'heure à 1 h. 1/2, rince légèrement et sèche (1). Un autre procédé indiqué par les Farbenfabrik consiste à teindre et merceriser en même temps, mais cette méthode ne saurait être générale et doit être limitée à certains colorants (2).

Après avoir ainsi passé en revue les principales modifications apportées dans les méthodes générales de teinture, l'auteur étudie les principales couleurs séparément, savoir : le noir, le bleu et le brun, comme étant celles qui présentent le plus d'intérêt. Il laisse le rouge de côté, la palette du coloriste étant suffisamment riche de ce côté avec les rouges d'alizarine et de paranitraniline dont les procédés de teinture sont bien connus.

Le noir diamant ou noir d'aniline d'oxydation est sans doute un fort beau noir, mais, outre qu'il est d'un prix de revient élevé (3), on l'obtient difficilement bien uni et il attaque aisément la fibre, à l'encontre des noirs teints directement. Parmi ces derniers, un des plus beaux est le noir diaminogène (4), dont la méthode d'application consiste à teindre directement, diazoter et développer en diamine ou, pour tons plus bleuâtres, en diamine et β-naphtol. Un autre excellent noir, particulièrement pour filés destinés ultérieurement au tissage, est le noir immédiat de Cassella (5). On teint avec addition au bain de teinture de Na^2S, Na^2CO^3 et NaCl en montant jusqu'au bouillon, tord et rince à l'eau froide. Il est à recommander de traiter ensuite avec 2 °/₀ bichromate de potasse, 2 °/₀ sulfate de cuivre et 2 à 3 °/₀ acide acétique, puis rincer et savonner. On peut remplacer le savonnage par un avivage à 70-80° dans un bain contenant 2 à 4 °/₀ fécule de pommes de terre et 1 à 2 °/₀ de graine. Cet avivage améliore l'égalité et la nuance de la teinture, et lui communique une grande solidité au frottement. Le coton teint avec ce colorant est très résistant aux acides; il est donc tout indiqué pour les tissus mi-laine. Le noir anthraquinone de la Badische (6) a des propriétés analogues; on teint au bouillon, chrome, puis savonne ou huile. Il faut encore signaler comme autres colorants noirs tirant directement, de date récente, le noir dianile et les noirs directs foncés E, E extra et BW.

Parmi les colorants bleus qui cherchent à faire concurrence au bleu de cuve, il faut citer le bleu indol R (1) de la Berliner Actien Gesellschfat qui, fixé sur tannin et antimoine, donne de belles nuances indigo, mais qui, malheureusement, déchargent sur les blancs au lavage. Les bleus Janus B et R (2) donnent des nuances bleu rougeâtre foncé qui reviennent à très bon marché, surtout si on teint directement, puis fixe en tannin et émétique. Le bleu Zambèse BX donne d'excellents résultats, surtout diazoté en présence de sulfate de cuivre. Deux nouvelles marques de bleus diaminogène RA et 2RA (3), récemment introduites sur le marché, sont remarquables par leur solidité à la lumière. Ils ne sont autre chose qu'un mélange des marques diaminogène connues avec du rouge d'alizarine. Enfin, dans les couleurs à mordants, le bleu d'alizarine est chaque jour plus employé, et son procédé d'application a été simplifié par l'emploi du mordant chrome-tannin. On mordance en tannin ou sumac, passe en chlorure de chrome, puis teint. Les tons clairs sont généralement trop rouges; on les nuance alors avec du vert alizarine. Les teintures ainsi obtenues sont particulièrement solides au frottement, et ont cet avantage sur l'indigo d'être d'une solidité au lavage presque absolue. L'indigo pur de la Badische ne serait avantageux, suivant l'auteur, que pour nuances claires; pour tons foncés, un bon indigo Bengale serait préférable. Le bleu kryogène de la même fabrique donne des teintures d'une grande solidité. Pour tons clairs purs et bleus moyens, on doit recommander les bleus Tolède V et Eboli B (4) (Farbwerke Müllheim). Ils acquièrent une grande solidité au lavage par traitement subséquent à un sel de chrome et sont en outre résistants aux acides, aux alcalis, au frottement et au foulon. La marque Toleda V donne un bleu rougeâtre, tandis que la marque Eboli B tire plus sur le vert. Les colorants les plus indiqués pour nuancer sont : le jaune de Hesse, le vert direct CO et le vert Eboli T, ce dernier se recommandant par sa bonne solidité au lavage, surtout après traitement à l'alun de chrome.

Dans les colorants bruns, il n'y a guère qu'une couleur basique à citer, l'homophosphine (5) (Farbwerke Müllheim), qui est un brun très jaune; sa solidité au lavage et à la lumière est satisfaisante. Comme colorants brun pur, on n'emploie guère que quelques colorants substantifs traités ultérieurement au bichromate ou au diazonitrobenzol. Les premiers ont, comme le cachou, l'inconvénient de rendre la fibre dure, et c'est ce qui empêche leur emploi pour les filés de bonneterie. Tout autrement se comportent ceux passés en paranitraniline diazotée, tels que les bruns diazonitrol et diaminenitrasol (6) : ils sont d'une très bonne solidité au lavage et à la lumière et d'un prix de revient très bas, attendu leur excellent rendement. Le brun dianile BD donne des tons bruns foncés bleuâtres dont la solidité, assez bonne au lavage et à l'acide, est considérablement augmentée par un traitement ultérieur en diazo-*p*.-nitro-

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1899, p. 80.
(2) Voy. *R. G. M. C.*, 1898, brev.
(3) Avec l'aniline à 1 fr. 25 !
(4) Voy. *R. G. M. C.*, 1897, p. 183.
(5) Voy. *R. G. M. C.*, 1899, p. 16.
(6) Voy. *R. G. M. C.*, 1899, p. 218.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 145.
(2) Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 298.
(3) Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 301.
(4) Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 298-419.
(5) Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 308.
(6) Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 301.

Digitized by Google

benzol. Le brun kryogène de la Badische (1), qui se teint à froid en bain court, donne également des teintes très solides se rapprochant de l'olive, que l'on peut remonter en bain froid avec des colorants basiques, tels que la cerise, la vésuvine, etc.

NOIRS D'IMPRESSION SUR FOND β-NAPHTOL (Remarques sur les), par le Dr **L. CABERTI** (*Färber-Zeitung*, 1899, p. 120). — Dès le début de l'emploi des couleurs azo et de leur développement sur fibre, alors qu'on ne connaissait que les rouges à la naphtylamine et à l'aminoazobenzène, le brun toluidine et le grenat d'α-naphtylamine, on chercha à obtenir un noir sur fond β-naphtol à l'aide de colorants naturels comme le campêche ou ses dérivés, ou de couleurs à l'albumine. Plus tard, quand fut découvert le bleu de dianisidine au cuivre, on en profita pour tâcher d'obtenir un noir azo par un mélange de différentes bases; ces bases diazotées donnant en effet sur β-naphtol un rouge, un orange, un bleu, un puce, etc., semblaient, associées dans de certaines proportions, devoir pouvoir donner un noir. Les résultats obtenus ne répondirent pas, malheureusement, aux espérances fondées. C'est seulement beaucoup plus tard qu'on obtint une solution du moins intéressante, sinon encore complètement satisfaisante. Parmi ces produits, il faut citer le noir azophore d'Höchst, le noir à la glace de Kinzelberger et les deux noirs de Cassella, les aminonaphtols et l'azotol.

D'une manière générale, ces noirs ne donnent pas de différence avec le β-naphtol R de Höchst ou avec le β-naphtol ordinaire, pas plus qu'un court vaporisage n'influence le ton et la stabilité de la couleur.

En ce qui concerne l'aminonaphtol, il présente un grave inconvénient qui empêche la généralisation de son emploi, c'est, qu'il soit imprimé sur tissu préparé ou non en β-naphtol, il faut toujours le passer dans un bain de diazo de paranitraniline. Ainsi, si on l'imprime sur β-naphtol, on se trouve limité à l'article noir sur rouge uni, et si, d'autre part, on imprime l'un à côté de l'autre : aminonaphtol et β-naphtol et passe en diazoparanitrobenzène, il est très difficile d'obtenir un bon blanc, même en chlorant et savonnant fortement. De plus, dans le passage dans le bain de diazo, il se mélange toujours plus ou moins d'aminonaphtol au diazo, ce qui, avec le temps, fait virer le ton du rouge à l'orangé. D'où nécessité de n'employer qu'un très petit châssis en ne fournissant que juste la quantité de couleur nécessaire, et de ne pas faire passer la pièce dans le bain, mais entre les deux rouleaux exprimeurs, l'un servant de fournisseur, en ayant soin que la partie imprimée soit en dessous. Toutefois, le noir ainsi obtenu est très beau et très solide.

Le noir à la glace de Kinzelberger donne un noir très brunâtre, qui vire au bleu violet par le savonnage. Même en variant les proportions dans la composition de la couleur et concentrant davantage le bain de naphtol, les résultats obtenus ne sont pas de beaucoup meilleurs. Enfin, la couleur ne se conserve pas, quels que soient les soins qu'on y apporte.

Le noir azophore de Höchst a l'avantage de n'exiger aucune diazotation; la couleur s'imprime et se conserve bien. Par contre, les tons obtenus tirent plutôt sur le marron foncé que sur le noir, surtout si la couleur d'impression n'est plus très fraîche.

L'azotol C de Cassella est, comme le noir à la glace de Kinzelberger, un produit qu'il faut diazoter; la couleur se conserve bien et s'imprime très également; le ton du noir est assez bon et se rapproche assez d'un bon noir au campêche, toutefois avec un certain reflet brunâtre très sensible dans des dessins déjà de grosseur moyenne.

G. F.

(1) Voy. *R. G. M. C.*,

MORDANTS POUR LA LAINE. — Essai de 44 éléments, par **M. W. GANDOURINE** (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, déc. 98).

Le travail de MM. A. Scheurer et A. Brylinski : *Teinture des matières colorantes sur 19 mordants métalliques* (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, avril-mai 1898, t. LXVIII, p. 124, et *R. G. M. C.*, 1898, p. 673) m'a donné l'idée d'étudier, au point de vue du mordançage de la laine, les propriétés de tous les éléments abordables.

Je me suis arrêté aux suivants : Cu, Ag, Au, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, B, Al, V, La, Tl, Si, Ti, Zr, Sn, Ce, Er, Pb, Th, V, As, Sb, Di, Bi, S, Cr, Se, Mo, Te, W, Ur, Cl, Mn, Br, I, Fe, Co, Ni, Pt. — Les autres sont trop rares ou ne peuvent absolument pas se prêter au mordançage.

MORDANÇAGE.

Le mordançage a été fait dans des verres d'un litre, au bain-marie. On dissout les substances qui composent le mordant dans 600 centimètres cubes d'eau à la température de 30-40°, et on y introduit 10 grammes de laine filée, puis on chauffe pendant 3 heures en maintenant la température du bain entre 85-88° C. On abandonne ensuite toute cette teinture à elle-même jusqu'au lendemain, puis on lave la laine très énergiquement avec de l'eau froide.

Les mordants que j'ai employés sont les suivants :

Mordants.		Teinte de la laine mordancée.
1. Acétate de Cu (1) (du poids de la laine)	10 %	Vert jaunâtre.
Acide acétique à 6° B	50 »	
2. $CuSO^4$	7 »	Vert jaunâtre plus clair.
Tartre	5 »	
3. $AgAzO^3$	5 »	Jaune.
Tartre	6 »	
4. $AuCl^3$	5 »	Gris.
Tartre	9 »	
5. $BeSO^4$	5 »	Blanc.
Tartre	11 »	
6. $MgSO^4$	5 »	Blanc.
Tartre	7,5 »	
7. $CaCl^2$	5 »	Blanc.
Tartre	7 »	
8. $Zn(C^2H^3O^2)^2$	10 »	Blanc.
Acide acétique	50 »	
9. $ZnSO^4$	7 »	Blanc.
Tartre	4,6 »	
10. $SrCl^2$	5 »	Blanc.
Tartre	7 »	

(1) Les acétates métalliques ne s'emploient pas comme mordants pour la laine, car la fixation en est superficielle et peu solide; mais, possédant des solutions d'acétates, que j'avais employées pour mordancer le coton, je m'en suis servi pour quelques teintures de laine. Une grande quantité d'acide acétique y a été ajoutée pour empêcher l'absorption trop rapide des mordants par la laine.

Digitized by Google

Mordants.		Teinte de la laine mordancée.
11. $Cd(C^2H^3O^2)^2$	10 %	Blanc jaunâtre.
Acide acétique	50 »	
12. $CdCl^2$	5 »	Blanc jaunâtre.
Tartre	9 »	
13. $BaCl^2$	5 »	Blanc.
Tartre	7,5 »	
14. $Hg(C^2H^3O^2)^2$	10 »	Jaune.
Acide acétique	50 »	
15. $HgCl^2$	7 »	Blanc jaunâtre.
Acide oxalique	2 »	
16. $Na^2B^4O^7$	5 »	Blanc.
Acide tartrique	4 »	
17. Acétate d'Al	10 »	Blanc.
Acide acétique	50 »	
18. Sulfate d'Al	7 »	Blanc.
Tartre	6 »	
19. Sulfate d'Al	7 »	Blanc.
20. $Y^2(SO^4)^3$	5 »	Blanc.
Tartre	9 »	
Acide citrique	6 »	
21. $La^2(SO^4)^3$	5 »	Blanc.
Tartre	7,5 »	
Acide citrique	3 »	
22. $TlSO^4$	5 »	Blanc.
Tartre	2 »	
23. Na^2SiO^3	7 »	Blanc.
HCl (19° B.)	20 »	
24. H^4TiO^4	5 »	Blanc jaunâtre.
HCl à 19°	20 »	
Acide tartrique	24 »	
NaOH (50° B.)	29 »	
25. $Zr(SO^4)^2$	5 »	Blanc.
Tartre	10 »	
26. $SnCl^2$	4 »	Blanc.
Acide oxalique	2 »	
27. $Ce^2(SO^4)^3$	4 »	Blanc.
Tartre	10 »	
28. $Er^2(SO^4)^3$	5 »	Blanc.
Tartre	7 »	
Acide sulfurique	15 »	
Acide citrique	3 »	
Acide tartrique	3 »	
29. Acétate de Pb	10 »	Blanc grisâtre.
Acide acétique	50 »	
30. $Pb(AzO^3)^2$	5 »	Gris très clair.
Tartre	5,7 »	
31. $Th(AzO^3)^4$	5 »	Blanc.
Tartre	6 »	
32. AzH^4VO^3	5 »	Jaune clair.
HCl (19° B.)	20 »	
$NaHSO^3$ (36° B.)	15 »	
33. Na^2HAsO^4	5 »	Blanc.
Acide tartrique	4 »	
34. $SbFl^3(AzH^4)^2SO^4$	7 »	Jaune.
Acide tartrique	4 »	
35. Émétique	7 »	Blanc-jaunâtre.
Acide tartrique	4 »	
36. $Di^2(SO^4)^3$	5 »	Blanc.
Tartre	7,5 »	
Acide tartrique	6 »	
37. $Bi(AzO^3)^3$	5 »	Brun.
Acide tartrique	18 »	
38. $Na^2S^2O^3$	20 »	Blanc.
H^2SO^4 (66° B.)	5 »	
39. Acétate de Cr	10 »	Gris clair.
Acide acétique	50 »	
40. Alun de Cr	3 »	Gris verdâtre clair.
Tartre	8 »	
41. $K^2Cr^2O^7$	3 %	Gris clair.
Tartre	2 1/2 »	
42. $CrFl^3$	3 »	Gris verdâtre clair.
Acide oxalique	1,5 »	
43. SeO^2	5 »	Brun rouge.
$NaHSO^3$ (36° B.)	30 »	
44. $(AzH^4)^2MoO^4$	5 »	Indigo clair.
HCl (19° B.)	10 »	
$NaHSO^3$ (36° B.)	10 »	
45. TeO^2	5 »	Noir brunâtre.
$NaHSO^3$ (36° B.)	20 »	
46. Na^2WO^4	5 »	Blanc.
HCl (19° B.)	7 »	
$NaHSO^3$ (36° B.)	7 »	
47. Na^2WO^4	5 »	Blanc.
Acide tartrique	4,6 »	
48. Acétate d'Ur	10 »	Jaune.
Acide acétique	50 »	
49. Acétate d'Ur	5 »	Jaune clair.
Acide tartrique	3 »	
50. Acétate d'Ur	1 »	Blanc jaunâtre.
Acide tartrique	1 »	
51. HCl (10° B.)	100 gr/cm	Blanc.
Eau	400 »	
Solution de chlorate de chaux (10° B.)	20 »	
52. Acétate de Mn	10 %	Blanc.
Acide acétique	50 »	
53. $MnSO^4$	7 »	Blanc.
Tartre	5 »	
54. Brome	1 gr.	Blanc.
Eau	1000 »	
55. Iode	1/2 »	Blanc.
KI	1/2 »	
Alcool	10 »	
Eau	500 »	
56. Acétate de fer	10 %	Gris jaunâtre.
Acide acétique	50 »	
57. $FeSO^4$	7 »	Jaune grisâtre. clair.
Tartre	4,5 »	
58. $FeSO^4$	14 »	Jaune grisâtre.
Tartre	3 »	
59. Acétate de Co	10 »	Blanc.
Acide acétique	50 »	
60. $CoSO^4$	7 »	Blanc.
Tartre	4,5 »	
61. $CoSO^4$	7 »	Blanc.
62. Acétate de Ni	10 »	Blanc.
Acide acétique	50 »	
63. $NiSO^4$	7 »	Blanc.
Tartre	4,5 »	
64. $NiSO^4$	7 »	Blanc.
65. $PtCl^4$	5 »	Blanc jaunâtre.
Tartre	9 »	

Teinture.

Pour teindre un aussi grand nombre d'échantillons, je n'ai pas pu me servir des appareils de teinture ordinaires, dans lesquels on ne peut traiter que 5-6 échantillons à la fois, et j'ai dû recourir à deux autres systèmes.

Le premier appareil se composait d'une bassine de cuivre — 40 centimètres de diamètre sur 20 centimètres de hauteur. — A 10 centimètres au-dessus du fond se trouvait une toile métallique sur laquelle j'ai placé 30 bechers de 100 centilitres contenant les échantillons à teindre. Tout le système était recouvert d'un morceau de toile soutenu au milieu par

Digitized by Google

un bâton de verre, afin d'empêcher l'eau de condensation de tomber dans les bains de teinture. Les verres n'étaient donc chauffés que par la vapeur. Température dans les verres : 90-92° C.

Le second appareil se composait d'une bassine de cuivre — 50 centimètres de diamètre sur 20 de hauteur, — pareillement à double fond : le second fond relevé de 1 centimètre du premier. Dans la cuve, remplie d'eau bouillante, j'ai placé 50 flacons à produit (avec des bouchons en verre) qui contenaient la laine à teindre. Le système était couvert d'un couvercle en cuivre. — Température dans les flacons : 94-95° C.

Chaque verre ou flacon de teinture contenait 1 gramme de laine et 100 centimètres cubes de dissolution de matière colorante.

Durée de teinture pour toutes les matières colorantes : trois heures. Les échantillons teints sont divisés en 4 parties ; chacune d'elles subit une épreuve différente.

La première fut bien lavée à l'eau froide.

La seconde fut lavée avec une dissolution de savon de Marseille (2/1000), pendant une demie et trois quarts d'heure, à 50-60° C.

La troisième fut exposée à la lumière pendant trois mois, en été.

La quatrième fut éprouvée au foulon.

Pour l'épreuve au foulon, un petit bout de laine colorée fut câblé avec de la laine blanche et enveloppé dans un morceau de papier à filtrer.

Tous les petits paquets de laine teinte avec la même matière colorante furent mis dans un verre et imbibés d'eau de savon (2/1000).

Les verres furent plongés, pendant deux heures, dans un bain-marie couvert, contenant de l'eau chaude à 60-70°.

Les teintures en rouge d'alizarine furent partagées en six parties, pour en éprouver la solidité aux acides (acide acétique 6° B.) et aux alcalis en solution faible ($NaO+AzH^3H$).

Des résultats obtenus, j'ai pu facilement, et assez exactement, déduire la valeur des éléments envisagés comme mordants, et les sérier suivant leurs aptitudes, de 0 à 5.

Les éléments qui se sont montrés indifférents comme mordants, c'est-à-dire ceux qui offrent des nuances égales, en hauteur et en solidité, à celles que donne la laine non mordancée, ont été dotés de la cote 2. Ceux qui réagissent négativement ont reçu les cotes 1 et 0.

Rouge d'alizarine 1 (Hœchst).

Teinture avec 20 °/₀ rouge d'alizarine (20 °/₀ pâte). — Les mordants qui donnent des teintures solides avec le rouge d'alizarine attirent entièrement la matière colorante et, dès le commencement de la teinture, donnent une teinte qui approche de la nuance définitive.

Tels sont :

Ch.....	Chocolat rougeâtre très solide.....	4
Hg.....	Brun-olive.....	4
Al.....	Rouge très vif.....	5
Y.....	Brun rouge pauvre.....	3
La.....	Brun violet.....	3
Ti.....	Marron très riche et solide.....	5
Zr.....	Violet brunâtre solide.....	4
Sn.....	Rouge orangé très brillant, mais pas solide à la lumière.....	4
Ce.....	Violet brunâtre.....	3
Th.....	Noir violacé très résistant.....	5
V.....	Brunâtre.....	4
Di.....	Brun rougeâtre.....	3
Bi.....	Brun très joli, mais peu solide à la lumière.....	4
Cr.....	Chocolat foncé très riche.....	5
W.....	Orangé brunâtre.....	4
Ur.....	Noir brillant très riche.....	5

Réciproquement, les mordants indifférents n'épuisent pas le bain et donnent, au commencement de la teinture, des nuances jaune clair brunâtres qui passent, à la fin, au violet brunâtre assez clair. Il est possible que ce phénomène provienne de la soude contenue dans les récipients de verre et que la laine absorbe partiellement l'alizarate de soude formé par l'alcali fixe extrait du verre par le bain de teinture. A la longue, ces teintures deviennent plus foncées et brunissent davantage. Ces teintes ne sont pas solides et déteignent complètement au savonnage. Les éléments qui donnent des teintures de ce genre sont : Ag, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, B, Tl, Pb, As, Sb, Cl, Mn, Br, I, Co, Ni, Pt.

Les éléments qui réagissent négativement sont :

Au.....	Jaune brun très clair.....	1
Si.....	Brun rose très clair.....	1
Er.....	Brun jaunâtre très clair.	1
S.....	.....	1
Se.....	Ne donne pas de teinture.....	0
Mo.....	Brun violet sale.....	1
Te.....	Ne donne pas de teinture.....	0

Orangé d'alizarine.

Teinture avec 20 °/₀ orangé d'alizarine (20 °/₀ pâte). — La série des échantillons est très monotone dans les nuances, qui passent du rouge au brun ; la laine non mordancée donne, dans les mêmes conditions, un rouge très vif.

Les teintes sur les mordants indifférents, abstraction faite du savonnage, donnent une nuance brunâtre très laide et ne sont pas solides au foulon. Les teintes solides sont données par :

Cu.....	Rouge brunâtre.....	3
Al.....	Rouge orangé, pas solide à la lumière.....	3
Y.....	Rouge.....	3
La.....	Rouge brunâtre.....	3
Ti.....	Rouge riche.....	4
Zr.....	Rouge bleuâtre.....	4
Sn.....	Rouge orangé, pas solide a la lumière.....	3
Ce.....	Marron.....	4
Pb.....	Brun rougeâtre.....	4
Th.....	Noir brunâtre.....	5
V.....	Brun rouge.....	3
Sb.....	Rouge brunâtre.....	3
Di.....	Rouge brunâtre.....	3
Bi.....	Marron rougeâtre très solide.....	5
Cr.....	Marron, très solide.....	5
W.....	Rouge orangé.....	3
Ur.....	Brun violet foncé.....	5
Fe.....	Brun noir.....	5
Co.....	Rouge brunâtre.	3
Ni.....	.....	3

Les mordants négatifs pour l'orangé d'alizarine sont : Se et Te. Tous les autres sont indifférents.

Bleu d'alizarine S.

Teinture avec 20 °/₀ bleu d'alizarine (20 °/₀ pâte). — Les vrais mordants, pour le bleu d'alizarine, sont :

Digitized by Google

Cd.....	Bleu.....	3
Hg... .	Gris brunâtre foncé.....	4
Al.....	Bleu violet, très joli, mais pas résistant à la lumière.....	4
La.....	Bleu noirâtre.....	3
Ti.....	Bleu violacé.....	4
Sn.....	Bleu violacé très solide.....	5
Pb.....	Bleu noirâtre.....	4
Th.....	Bleu foncé verdâtre.....	4
V.....	Violet noirâtre.....	4
As.....	Bleu noirâtre.....	3
Sb.....	Gris bleuâtre.....	3
Bi.... .	Gris foncé bleuâtre.....	4
Cr.....	Bleu pur, très riche.....	5
W.....	Violet rougeâtre.....	5
Ur.....	Bleu verdâtre.....	5
Fe.....	Bleu noirâtre.....	4
Co.....	Bleu pur.	3
Ni.....	Bleu pur.	3

Les mordants négatifs pour le bleu d'alizarine sont :

Ag.....	Traces de gris verdâtre.....	0
Au.....	Traces de bleu grisâtre.....	0
Be.....	Bleu gris très clair et sale.....	0
B.....	Bleu grisâtre.....	0
Si.....	Gris brunâtre clair.....	0
Er.....	Gris brunâtre très clair.....	1
S.....	Traces de bleu.....	0
Se.....	Ne donne pas de teinte.....	0
Mo.....	Gris brunâtre.....	1
Te.....	Ne donne pas de teinte.....	0
Cl.....	Gris clair.....	0
Mn.....	Bleu pauvre.....	1
Br.....	Gris clair.	0
I.....	Gris clair.	0
Pf.....	Gris violacé.....	1

La laine non mordancée et tous les autres mordants donnent une très jolie nuance bleue qui est peu solide.

Campêche.

Teinture avec 50 °/₀ *d'extrait de bois de campêche* (26° B.). — Les vrais mordants pour le campêche sont :

Cu.....	Noir verdâtre, pas joli, mais solide à la lumière.....	5
Be.....	Brun.....	3
Cd.....	Brun verdâtre.....	3
Hg.....	Brun noirâtre très solide.....	5
B.....	Gris olivâtre.....	3
Al.....	Noir bleuâtre très joli, mais peu solide à la lumière.....	4
Y.....	Brun jaunâtre vif.....	3
La.....	Gris brunâtre.....	3
Ti.....	Noir riche, mais pas trop solide à la lumière.....	4
Zr.....	Brun grisâtre.....	3
Sn.....	Violet brunâtre.....	3
Ce.....	Brun grisâtre.....	3
Pb.....	Gris brunâtre.....	3
Th.....	Violet noirâtre.....	4
V.....	Brun olivâtre foncé.....	4
Sb.....	Brun violacé.....	3
Bi.....	Noir violacé.....	4
Cr.....	Noir bleuâtre très riche.....	5
Mo.....	Noir bleuâtre.....	4
W.....	Violet brunâtre.....	4
Ur.....	Noir.....	5
Mn.....	Brun verdâtre.....	3
Fe.....	Noir bleuâtre.....	4

Les mordants négatifs sont Se et Te.

Les autres mordants sont indifférents et donnent la même nuance que la laine non mordancée : un gris brunâtre moyen.

Jaune d'alizarine GG.

Teinture avec 4 °/₀ *de matière colorante* (*en poudre*) *et* 10 °/₀ *d'acide acétique* (6° B.). — Les vrais mordants pour le jaune d'alizarine sont :

Cu.....	Jaune brunâtre.....	2
Hg.....	Olive foncé jaunâtre.....	5
Al.....	Jaune orangé.....	3
Ti.....	Orangé.....	4
Cr.....	Brun jaunâtre.....	5
Ur.....	Orangé jaunâtre.....	4
Fe.....	Brun jaunâtre.....	4

Les éléments qui donnent des résultats négatifs sont : Se, Mo, Te. Tous les autres sont indifférents et donnent, ainsi que la laine non mordancée, un très joli jaune, peu résistant au savonnage, mais solide à la lumière.

Particularités : Hg, dont la nuance olive jaunâtre foncée se distingue remarquablement de toutes les autres.

Chromotrope 2B (Hœchst).

N'ayant pas eu le temps de teindre le chromotrope comme il le faudrait, c'est-à-dire le mordancer après la teinture, je me suis borné à la laine mordancée et à la teinture en 3 °/₀ de chromotrope 2B avec 3 °/₀ acide sulfurique (66° B.).

Les vrais mordants sont :

Cu.....	Brun rouge.....	4
Hg.....	Brun rouge plus clair.....	3
Al.....	Rouge brunâtre.....	3
Ti.....	Brun jaunâtre.....	4
Sn.....	Brun violacé.....	4
Th.....	Rouge.....	3
V.....	Rouge un peu brunâtre.....	3
Bi.....	Brun rouge.....	4
Cr.....	Noir violacé.....	5
Ur.....	Brun rouge foncé.....	5

Les mordants négatifs sont : Se, Te.

La laine non mordancée, et tous les autres éléments, donnent une nuance rouge très vive, pas solide au savon, mais très solide à la lumière. Après trois mois d'exposition, les échantillons ont seulement perdu l'éclat du rouge primitif pour prendre une teinte brunâtre plus foncée.

Céruléine S.

Teintures avec 4 °/₀ *de matière colorante* (*en poudre*). — La céruléine a donné des résultats très originaux : les mordants, qui agissaient négativement dans les cas précédents, ont donné, dans ce cas particulier, une teinte vert noir sale assez foncée (excepté Se et Te qui, comme auparavant, ne se teignirent pas). Les Ag, Au, Sr, Ba, Hg, B, Tl, Si, Er, S, Cl, Br, S, Pt, ont donné des teintes noirâtres.

Il semble que les bons mordants, pour la céruléine, soient Cu, Al, Ti, Zr, Sn, Ce, Th, V, Sb, Bi, Cr, Mo, W, Fe.

La laine non mordancée, et tous les autres éléments (excepté Se et Te qui, comme d'ordinaire, ne se teignent pas du tout), ont donné un vert grisâtre peu joli, mais assez résistant au savon et au foulon.

Les nuances noirâtres dont je viens de parler m'ont empêché d'évaluer la valeur comparative des mordants pour la céruléine.

Digitized by Google

BLEU POUR DIAMINE A (CASSELLA).

Teinture avec 4 °/₀ de matière colorante et 10 °/₀ $NaHSO^4$. — La série des teintes avec le bleu diamine montre que le mordançage n'a pas d'influence sur les résultats.

Toutefois, les nuances diffèrent un peu, par suite de la couleur même de la laine mordancée. La résistance au savon, ainsi qu'au foulon, est moyenne sur tous les mordants. La résistance à la lumière est minime : deux semaines suffisent pour altérer profondément les teintes.

Conclusion. — Au début de mes recherches, j'avais la conviction de trouver une connexité périodique entre le poids moléculaire et le pouvoir mordançant de chaque élément. Dans ce but, j'établis une comparaison entre ces différentes énergies considérées au point de vue du mordançage. Partant des résultats obtenus avec les six matières colorantes qui me paraissaient les plus importantes : rouge d'alizarine, orangé d'alizarine, bleu d'alizarine, campêche, jaune d'alizarine et chromotrope, j'établis les moyennes arithmétiques des cotes affectées à chaque élément et les consignai dans le tableau suivant côte à côte avec les chiffres du système périodique du professeur Mendeleyeff. Ainsi qu'on peut en juger, contrairement à mes prévisions, certains éléments, bien qu'analogues dans leurs propriétés chimiques, diffèrent absolument entre eux en ce qui concerne leur valeur comme mordants.

Périodes	Rangs	I	II	III	IV	V
		M^2O	MO	M^2O^3	MH^4 MO^2	MH^5 M^2O^5
		H = 1				
1	1	Li = 7	Be = 9 (2)	B = 11 (2)	C = 12	Az = 14
2	2	Na = 23	Mg = 24 (2)	Ab = 27 (3 2/3)	Si = 28 (1 2/3)	P = 31
3	3	K = 39	Ca = 40 (2)	Sc = 48	Ti = 48 (4 1/6)	V = 51 (3 1/6)
	4	Cu = 63 (3 1/2)	Zn = 65 (2)	Ga = 70	Ge = 72,3	As = 75 (2 1/6)
4	5	Rb = 85	Sr = 87 (2)	Y = 87 (2 1/2)	Zr = 30 (2 5/6)	Nb = 94
	6	Ag = 108 (1 2/3)	Cd = 112 (2 1/3)	In = 113	Sn = 118 (3 1/2)	Sb = 122 (2 1/2)
5	7	Cs = 133	Ba = 137 (2)	La = 138 (2/3)	Ce = 140 (2 2/3)	Di = 142 (2 1/2)
	8	—	—	—	Er = 116 ? (1 2/3)	—
	9	—	—	Yb = 173	—	Ta = 182
	10	Au 197 (1 1/2)	Hg 200 (3 5/6)	Tl 204 (2)	Pb 206 (2 5/6)	Bi 210 (3 5/6)
					Th = 232 (3 5/6)	

Périodes	Rangs	VI	VII		VIII	
		MH^2 MO^3	MH M^2O^7	MO^3	MO^2	M^2H MO
1	1	O = 16	Fl = 19	—	—	—
2	2	S = 32 (1 1/2)	Cl = 35,4 (1 2/3)	—	—	—
3	3	Cr = 52 (5)	Mn = 55 (2)	Fe = 56 (3 5/6)	Co = 58 (2 1/3)	Ni = 58 (2 1/3)
	4	Se = 79 1/3)	Br = 80 (2 3)	—	—	—
4	5	Mo = 96 (1 5/6)	—	Ru = 104	Rh = 104	Pd = 106
	6	Te = 125 (1/3)	I = 126,5 (1 2/3)	—	—	—
5	7	—	Sm = 150 ?	—	—	—
	8	—	—	—	—	—
	9	W = 184 (3 1/3)	—	Os = 195	Ir = 193	Pt = 194 (1 5/6)
	10	—	—	—	—	—
		Ur = 240 (4 5/6)				

BISTRE obtenu par M. Félix Binder par combinaison de la dinitrosorésorcine avec l'ammoniaque (Pli cacheté déposé par **FRÈRES KOECHLIN**, le 23 juillet 1887 (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, déc. 1898, p. 456-457).

Le présent dépôt a pour but de prendre date d'une nouvelle fabrication qui se pratique dans notre maison depuis le mois d'avril de cette année. Elle permet de produire directement sur la fibre du coton, de la laine, de la soie et d'autres textiles, des nuances variant entre le brun rouge, le bistre, l'olive et le gros vert.

Ces nouveaux procédés, dus aux recherches de M. Félix Binder, chimiste de la maison, consistent à transformer en un colorant *brun*, par l'action du vaporisage, la combinaison ammoniacale de la *dinitrosorésorcine* (vert de résorcine, vert solide) appliquée sur les tissus à l'état de solutions plus ou moins concentrées, épaissies suivant le mode d'application.

Le brun se fixe sans mordant, il est insoluble dans l'eau et dans les dissolvants ordinaires; bien vaporisé, il résiste au savon bouillant, et semble être absolument inaltérable à la lumière. Il est généralement accompagné de substances jaunes, produits secondaires que le lavage enlève sans porter préjudice à la couleur fondamentale. La gomme arabique est pour tous les cas l'épaississant le mieux approprié.

Action des mordants. — Peu de temps après l'apparition de la dinitrosorésorcine sur le marché, on savait que, imprimée en couleur neutre ou acide, avec ou sans *acétate de chrome*, elle donnait au vaporisage un brun assez clair peu homogène. Le chrome provoquait la coagulation de l'épaississant et empêchait la fibre de reprendre sa souplesse, même après des savonnages prolongés.

Digitized by Google

On observe les mêmes accidents — quoique le brun devienne meilleur — quand on introduit l'acétate de chrome dans la couleur ammoniacale ; un mélange ainsi composé ne se conserve pas au delà de quelques heures, la laque se formant spontanément à froid.

La dinitrosorésorcine ammoniacale, appliquée sur un mordant de chrome préalablement fixé, donne une laque métallique analogue à celle que nous venons de citer; mais il faut éviter pour les mêmes raisons l'emploi des épaississants.

Les sels ammoniacaux du *nickel* et du *cuivre* troublent presque instantanément les solutions ammoniacales de dinitrosorésorcine.

Le cuivre n'offre, du reste, aucun intérêt. Un tissu mordancé à l'oxyde ou au carbonate de nickel et foulardé en dinitroso-ammoniacale se teint au vaporisage en un brun rougeâtre, foncé et solide. Le dégommage est plus facile qu'avec le chrome.

Les mordants de nickel ne donnent aucun résultat intéressant en couleurs acides.

Le *fer* ne peut être introduit dans les couleurs ammoniacales que sous forme de ferrocyanure d'ammonium, dissociable au vaporisage en cyanhydrate d'ammoniaque et cyanure ferreux. Ce mordant verdit le brun ; en proportions croissantes, il donne de l'*olive* et finalement du *gros vert* (la formation de la laque verte par double décomposition devance la formation de brun). Le mordant que nous employons se compose d'un mélange de ferrocyanure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque, additionné d'une petite quantité de soude et de chlorate d'alumine, dont le rôle est d'aider à la transformation du cyanure ferreux en sel ferrique, tout en prévenant une réduction possible de la dinitroso.

De tous nos essais, il résulte que l'ammoniaque est indispensable à la production du brun de résorcine; elle sert non seulement de dissolvant, mais elle prend une part active à la réaction; le colorant se forme en petite quantité dans les solutions tièdes, ou dans les solutions froides abandonnées longtemps à elles-mêmes.

Les bases aromatiques agissent de même. L'aniline, la toluidine, les xylidines, l'α et la β-naphtylamine, la benzidine, la para-phénylène-diamine, etc., donnent des bruns plus ou moins foncés, très solides. Comme la combinaison s'effectue rapidement, il faut appliquer d'abord la dinitrosorésorcine ammoniacale, plaquer ensuite les solutions salines des bases et vaporiser.

Le brun de résorcine possède comme le tannin la propriété de fixer en teinture les matières colorantes basiques, ce qui permet de nuancer à volonté. A cette série appartiennent la fuchsine, les violets et les bleus de rosaniline, les indulines, le brun Bismarck, etc. On peut introduire directement en solution ammoniacale les matières colorantes qui ne sont pas entièrement précipitées par les alcalis. Telles sont la safranine, l'auramine, le bleu et le vert méthylène, la chrysamine, les congos.

Le tannin, ajouté à la solution ammoniacale, augmente l'intensité du brun, mais il coagule à la longue les couleurs à la gomme.

Les *enlevages blancs* sur brun de résorcine s'obtiennent en imprimant sur la dinitroso-ammoniacale, avant le vaporisage, des *sulfites* ou *bisulfites alcalins*. Peuvent être imprimées comme réserves d'enluminage les couleurs vapeur qui supportent sans altération la présence des sulfites : les couleurs au chrome, au tannin, à l'albumine sont de ce nombre ; celles à l'alumine et au fer se troublent avant l'impression.

Il est essentiel, pour obtenir de bonnes réserves, d'employer des solutions fraîches de dinitroso-résorcine ammoniacale, et surtout de les préparer à froid avec une pâte bien divisée.

De cette manière, le brun devient rougeâtre, mais on peut le verdir par un vaporisage prolongé, après le lavage, ou par une simple addition de prussiate d'ammoniaque à la couleur.

Les mêmes réserves sont applicables au *gros vert* de résorcine, ammoniacal, fixé au prussiate d'ammoniaque.

Tous les produits essayés, tant *réducteurs* qu'*oxydants*, sont inférieurs comme résultats aux sulfites.

Tandis que le bisulfite de soude détruit la dinitroso-résorcine *ammoniacale*, il se combine, au contraire, à la dinitroso *pure* avec effervescence et dégagement de chaleur. Il se forme un colorant *brun*, très soluble, se fixant directement sur la laine et sur la soie, et sur le coton à l'aide des mordants de chrome et de fer.

Les teintures sont belles et se distinguent par leur solidité, particulièrement à l'égard de la lumière.

QUINONE-OXIMES. — Leur emploi et leur fixation directe sur fibres, par **MM. Ed. KOPP** et **G. GRANDMOUGIN** (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, déc. 1898).

Dans différentes publications, on trouve mentionné que les quinone-oxymes ne sont que des colorants faibles, n'ayant de l'intérêt que pour la teinture sur mordants. Contrairement à ces indications, les colorants de ce groupe teignent les fibres textiles, tant animales que végétales, sans l'intermédiaire de mordants, et fournissent des nuances peu variées, il est vrai, mais très solides et parfaitement employables.

M. Binder ne mentionne, dans son pli cacheté, que la formation d'un brun par fixation d'une solution ammoniacale de la *dinitrosorésorcine* sur coton, laine et soie, mais d'autres composés du même groupe de colorants se comportent ainsi.

La dinitrosorésorcine se fixe directement sur laine par teinture ou par vaporisage en fournissant, selon la quantité de colorant employé, tous les tons, depuis le mode clair jusqu'au loutre foncé.

En teinture, on teint le produit en pâte avec addition d'un peu d'acide, le mieux sur laine chlorée.

Par impression de la dinitrosorésorcine en pâte et vaporisage subséquent, on reproduit les mêmes tonalités que par teinture, mais on obtient un bien meilleur rendement et un meilleur uni avec la solution ammoniacale. L'ammoniaque n'agit que comme solvant, car on obtient les mêmes résultats avec d'autres dissolvants : la soude caustique, l'acétine, etc.

Pour marcher en grand, la couleur ammoniacale convient le mieux.

Sur coton, cette couleur donne un brun foncé, et, coupée, des tons modes et beiges solides, que l'on peut nuancer à volonté avec des colorants directs.

Le brun non vaporisé peut être réservé au sulfite en blanc et en couleur.

On a aussi proposé et breveté, comme solubilisant de la dinitrosorésorcine, l'hydrosulfite qui fournit l'essaine (1) et le bisulfite concentré (2).

(1) H. Schœffer, *Bull. Soc. industr. Mulhouse*, 1891, p. 275. — F. Binder, *Bull. Soc. industr. Mulhouse*, 1891, p. 278. — Kendall, brevet allemand, n° 546 (Friedlander, II, p. 225).

(2) F. Binder, Brevet allemand, n° 54615 (Friedlander, II, p. 805).

L'expression de *solution* ne doit pas faire supposer que

Digitized by Google

Les produits ainsi obtenus se fixent directement, sur coton et sur laine, en donnant des tons analogues à ceux de la dinitrosorésorcine ammoniacale, mais ils ne présentent guère d'avantages sur cette préparation et ont un rendement inférieur, le bisulfite réduisant l'intensité du loutre obtenu, ainsi qu'il est facile de s'en convaincre par addition de bisulfite à la couleur d'impression.

Les *nitrosonaphtols*, aussi bien celui dérivé du β-naphtol que ceux qui dérivent de l'α-naphtol, se fixent directement sur laine en teinture ou par impression de la solution ammoniacale au vaporisage, et les tons obtenus varient du mode clair au brun selon la quantité de colorant employé. Cependant, ces produits ne présentent aucun avantage sur la dinitrosorésorcine et ont un rendement inférieur.

Nitrosodioxynaphtalène. — Nous avons essayé celles dérivant des **2.7** et **1.5** dioxynaphtalines (1) qui se fixent aussi directement sur laine en teinture ou par impression de la dissolution ammoniacale au vaporisage.

On obtient des tons bistre très foncés comparativement à ceux obtenus avec la dinitrosorésorcine.

Quant au *nitroso dérivé du sel R*, qui se forme très facilement en versant sa dissolution, additionnée de nitrite, dans de l'acide dilué, il constitue un produit jaune qui teint la laine en jaune et se fixe de même au vaporisage.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 10 mai 1899.*

La séance est ouverte à 6 h. 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Bloch, Dépierre, Georges Forel, Frey, Grandmougin, Oswald, Cam. Schœn, Oscar Schmerber, Steiner, Félix Weber, Weiss, Wild, Freyss ; total : quatorze membres.

En ouvrant la séance, M. Albert Scheurer prononce, à l'occasion de la mort de M. Charles Friedel, membre de l'Institut et professeur à la Faculté des sciences, les paroles suivantes :

« Nous sommes très douloureusement émus de la perte que vient de faire la science française dans la personne de M. Charles Friedel, notre compatriote et collègue. Ceux d'entre vous qui l'ont connu ne perdront pas le souvenir de cet homme de bien dont la droiture égalait la bonté.

« L'honnêteté scientifique dont il a fait preuve pendant toute sa vie restera éternellement attachée à sa mémoire.

« Le comité de chimie tout entier adresse à Mme Friedel, ainsi qu'à toute sa famille, les regrets profonds que lui inspire la disparition d'une âme d'élite qui a fait honneur à son pays et à l'humanité ».

Fixation des colorants basiques par l'acide silico-tungstique. — M. Albert Scheurer lit une note sur cette question. — Le comité décide son insertion au procès-verbal.

M. Cam. Schœn fait observer que la laque du tungstate de bleu méthylène ne se dissout pas dans le sel de soude, la soude caustique et les acides, tout en étant soluble dans le savon.

Constitution de la brésiline. — MM. Feurestein et Kostanecki ont déposé, à la date du 28 février 1899, un pli cacheté qui, sur leur demande, a été ouvert le 26 avril; M. Freyss donnera, dans la prochaine séance, un commentaire de ce pli.

Formaldéhyde. Son emploi pour coguler les couleurs à la gélatine. — Dans une lettre adressée à M. Cam. Schœn, M. Kay, de la Thornliebanks Comp., à Glasgow, fait connaître le moyen qu'il emploie, depuis octobre 1898, pour réaliser cette réaction sur le tissu.

Le brevet anglais n° 13916 est antérieur à cette application, mais la description du procédé employé par M. Kay, et au moyen duquel il a produit des quantités importantes de marchandise avec une dépense de formaldéhyde relativement faible, ne manque pas d'intérêt. En considération de ce fait, le comité décide l'insertion au procès-verbal de la lettre de M. Kay.

Impression de poudre métallique sur coton. Question posée par la douane. — Est-il vrai que l'impression des poudres métalliques, faite par une maison anglaise, soit plus résistante au frottement que les impressions du même genre pratiquées en Allemagne?

L'examen de cette question est renvoyé à M. Albert Scheurer.

Blanchiment du lin à l'eau oxygénée (Rapport de M. Camille Schœn). — D'après les renseignements recueillis, le blanchiment du lin à l'eau oxygénée ne semble pas, jusqu'à présent, avoir donné de bons résultats et n'a pu remplacer le blanchiment sur pré. M. Ubicini ne donnant pas de détails assez explicites sur sa manière d'opérer, le comité réserve son appréciation sur cette question.

Examen du programme des prix à décerner en 1900. — Les prix n°s 18, 34, 35 et 53 sont supprimés.

Prix n° 59 : Au lieu de « pour une application de l'électricité dans l'industrie de l'impression », on mettra « pour une application chimique de l'électricité dans l'industrie du blanchiment, teinture et impression ».

La séance est levée à 7 h. 10.

Fixation des couleurs d'aniline basiques au moyen de l'acide silico-tungstique.

Par M. Albert Scheurer.

La publication faite, dans le *Bulletin de la Société chimique* par M. G. Bertrand, des propriétés que possède l'acide silico-tungstique vis-à-vis des alcaloïdes (*Société chimique*, 5 mai 1899), m'engage à faire connaître l'application suivante du même acide :

Lorsqu'on dissout du tungstate de soude dans du silicate de soude, il se sépare une certaine quantité d'un précipité blanc (1).

La liqueur filtrée précipite par simple ébullition. Elle est précipitée à froid par les acides orga-

la dinitrosorésorcine se trouve inaltérée dans la dissolution. La violence de la réaction, lors de l'action du bisulfite — il y a forte élévation de température avec dégagement d'acide sulfureux, et, après refroidissement, une abondante cristallisation de sulfate de soude — fait au contraire supposer qu'il y a modification profonde du produit.

Le nitroso α-naphtol, par contre, se dissout dans le bisulfite concentré sans altération (Naphtine 8, de Poirrier, Lefèvre, II, p. 1448).

(1) La nitroso **2-7** dioxynaphtaline se trouve dans le commerce comme dioxine (Leonhardt).

(1) Ce précipité est soluble dans la soude.

Digitized by Google

niques et minéraux, par l'ammoniaque, par l'acide phénique, par le phénate de soude.

Cette solution, déposée puis séchée sur tissu, abandonne à ce support un mordant dont on augmente la quantité lorsqu'on le dégomme en acide acétique, par exemple.

Ce mordant possède une très grande affinité pour les colorants basiques. Sa teinture en bleu méthylène résiste fort bien aux bains de savon au-dessous de 100°. A l'ébullition, la laque est attaquée et se dégrade des 3/4 en 10 minutes.

La laque silico-tungstique offre, au savon, une résistance supérieure à celle que l'on obtient avec l'acide tungstique seul.

Formaldéhyde. Son emploi pour coaguler les couleurs à la gélatine.

Lettre de M. Kay à M. Camille Schœn.

« Monsieur,

« Dans le dernier numéro de la *Revue générale*, je remarque un procédé soumis à la Société industrielle pour la fixation des pigments au moyen de gélatine, etc., coagulée par la formaldéhyde agissant dans l'appareil de Mather et Platt.

« Nous employons couramment un procédé analogue à Thornliebanks, depuis le mois d'octobre 1898, comme je vous l'avais brièvement mentionné dans ma lettre du 25 octobre 1898.

« Si ce n'était trop vous demander, je vous prierais de soumettre notre façon d'opérer à la Société industrielle.

« Notre procédé consiste à laisser couler lentement de la formaldéhyde à 40 °/₀ dans un appareil de vaporisage système Mather et Platt. La durée du passage est de 9 à 5 minutes.

« On fait arriver la formaldéhyde dans la partie de l'appareil la plus éloignée de la sortie de la vapeur, au moyen d'un tuyau percé de trous.

« Il faut 1/4 d'once (8 grammes) de formaldéhyde à 40 °/₀ par pièce de 25 yards pour assurer la fixation d'une couleur contenant par gallon (4 lit. 1/2) 7 livres de blanc de zinc et 2,9 livres de caséine-borax. Une telle couleur donne un blanc bien couvert.

« Admettant qu'avec un gallon de couleur on puisse imprimer, en moyenne, 10 pièces de 25 yards, il faudra 8 parties de formaldéhyde à 40 °/₀ pour 100 parties de caséine contenue dans la couleur.

« Les blancs fixés de cette façon supportent très bien un savonnage au bouillon pendant 1/4 d'heure.

« Nous avons déjà produit plusieurs milliers de pièces d'après ce procédé, dont la valeur pratique est ainsi parfaitement prouvée.

« Je ne sais si nous avons atteint la limite inférieure de la formaldéhyde nécessaire ; il est possible qu'avec une quantité moindre on obtiendrait encore de bons résultats.

« Mais comme les frais sont peu élevés avec la quantité que nous employons, il vaut mieux, par précaution, avoir plutôt un excès de formaldéhyde.

« Il est probable aussi qu'un vaporisage de moins de 5 minutes pourrait suffire ; nous avons adopté cette durée de passage, parce que notre appareil était réglé sur cette vitesse. W.-E. Kay. »

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

MINÉRAUX. — **Perfectionn. à la préparation de l'ac. sulfurique fumant** [*Meister*] (E. P. 14728, 4 juil. 98-6 mai 99).

ORGANIQUES. — **Production d'éthers camphoriques du gaïacol et homologues** [*Kalle*] (E. P. 10433, 6 mai 98-6 mai 99).

Procédé de réduction électrolytique des composés nitrés en dérivés azoïques et hydrazoïques (*Elbs et Wülfing*) (E. P. 12596, 4 juin 98-29 avril 99). Voy. B. F. 278587.

Au lieu d'effectuer la réduction électrolytique du nitrobenzène, de l'orthonitroanisol en solution alcoolique alcaline comme on l'a proposé, les auteurs rendent la solution conductrice par l'addition de sels neutre (acétate de soude) à la place de l'alcali. On éviterait ainsi la formation de produits résineux.

Ex. III : on dissout 1 k. *o*-nitroanisol, 1/4 k. acétate de sodium dans 8 k. d'alcool chaud à 60 °/₀, on introduit dans le compartiment de la cathode, soumet à la température d'ébullition à un courant de 770 ampère-heures, avec une densité de courant de 1400-1600 ampères par m² (réduction en *o*.-azoanisol), puis à 200-210 ampère-heures avec une densité de courant de 600-1000 ampères. On distille une partie du dissolvant et, après refroidissement à l'abri de l'air, l'*o*.-hydrazoanisol se sépare en cristaux (environ 80 °/₀ du rendement théorique).

Le liquide à l'anode est formé par une sol. aqueuse d'un sel alcalin (sulfate ou carbonate de soude). Les cathodes sont en fer ou en nickel. L'opération dure environ 20-30' pour la conversion en azoïques, et de nouveau 20-30' pour transformer ceux-ci en hydrazo.

Perfectionn. aux appareils pour la préparation et l'usage de l'acide acétique [*Dreyfus et Green*] (E. P. 20445, 25 sept. 98-8 avril 99).

Les auteurs proposent pour la production de l'ac. acétique et pour son usage, par exemple, dans la fabrication des dérivés organiques acétylés, d'employer des appareils en *aluminium*. Ils ont trouvé que ce métal n'était pas attaqué dans leurs expériences, même après quelques mois de travail, avec de l'ac. acétique, soit concentré, soit dilué, ce qui permet de l'employer à la place des appareils fragiles (en terres, etc.) ou attaquables (en métaux) dont on faisait usage jusqu'ici.

Procédé de préparation d'hydrocarbures au moyen des carbures métalliques [*Bradley, Jacobs*] (E. P. 26061, 9 déc. 98-4 févr. 99).

On prépare économiquement (?) le benzène, le naphtalène, l'anthracène, etc., en chauffant les carbures métalliques avec un hydrate fusible.

$$X.CaC^2 + 2XNa(OH) = XCaO + XNa^2O + (C^2H^2)^x$$

Digitized by Google

Préparation d'ac. hydroxyméthylèneuriques alcoylés [*Bœhringer*] (E. P. 3300, 14 fév.-22 avr. 99).

Procédé de préparation de benzhydrylamines et d'aldéhydes aromatiques hydroxylées au moyen de l'ac. cyanhydrique. [*Bayer*] (E. P. 13453, 16 juin 98-15 avr. 99). Voy. *R. G. M. C*, **2**, 198, B. F. 270343 = D. P. 103858.

Le chlorhydrate de l'ac. cyanhydrique réagit comme le montrent les équations suivantes :

$$C^6H^5.OH + HCN + HCl = HCl + C^6H^4 \begin{cases} OH \\ C \begin{cases} H \\ NH \end{cases} \end{cases}$$

$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ C \begin{cases} H + H^2O \\ NH \end{cases} \end{cases} = NH^3 + C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CHO \end{cases}$$

Le sesquihydrochlorure de l'ac. cyanhydrique : 2CNH.3HCl (*Ber.*, **16**, 309) agirait en présence de $AlCl^3$ comme un composé de formule :

$$C \begin{cases} H \\ = NH \\ NH.CHCl^2 + HCl \end{cases}$$

Avec le benzène, on a :

$$C \begin{cases} H \\ = NH \\ NH - CH \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases} \end{cases}$$

qui sous l'action des alcalis donne :

$$C \begin{cases} H \\ = O \\ NH - CH \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases} \end{cases}$$

que l'action prolongée des alcalis bouillants transforme à son tour en benzhydrylamine :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > CH - NH^2$$

Avec la diméthylaniline, trois molécules entreraient en réaction et l'on obtiendrait finalement la leucobase du violet cristallisé.

Préparation de méthényldipara et orthophénétidine et anisidine [*Goldschmidt*] (E. P. 9792, 28 avr. 98-28 avr. 99 = D. P. 97103 et 103982).

Production d'aldéhydes aromatiques paraminées et substituées [*Geigy*] (E. P., 17135, 9 août 98-6 mai 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 93, B. F. 280514 = D. P. 103578.

Perfectionn. à la préparation de la benzaldéhyde orthochlorée ; sa séparation de la benzaldéhyde orthonitrée [*Kalle*] (E. P. 11260, 17 mai 98-29 avr. 99).

On oxyde au moyen d'ac. nitrique la solution sulfurique de l'alcool benzylique-*o*.-chloré.

On peut aussi oxyder le mélange d'alcools benzyliques *o*.-chloré et *o*.-nitré obtenu en éthérifiant puis saponifiant le mélange résultant de l'action du Cl sur l'*o*.-nitrotoluène (l'excès de ce dernier étant séparé par distillation à la vapeur d'eau).

Les aldéhydes *o*.-chloré et *o*.-nitré peuvent se séparer par pression, distillation à la vapeur d'eau, ou par cristallisation.

Ex. II. On fait bouillir au réfrigérant ascendant la sol. de 600 k. de produit chloré (contenant 40 % de chlorure de benzyle substitué) dans 800 l. d'alcool dilué, avec 250 k. d'acétate de soude cristallisé, 90 k. Na^2CO^3. Quand la saponification est finie, on distille l'alcool, puis l'*o*.-nitrotoluène en excès à la vapeur d'eau. Le mélange des alcools benzyliques se solidifie par refroidissement. On filtre, presse et dissout 130 k. dans 400-500 k. ac. sulfurique 50-60° B., à 40° C., puis verse lentement 70 à 80 k. d'un mélange d'ac. sulfurique et nitrique (contenant 38-39 % NO^3H). L'oxydation qui s'effectue à 40° C. est terminée quand le dégagement de vapeurs nitreuses cesse. On verse la masse dans 500 l. d'eau froide, et lave les aldéhydes qui se séparent. Le mélange des deux aldéhydes est filtré puis pressé. L'*o*.-chlorbenzaldéhyde se sépare de l'huile par distillation fractionnée. Les gâteaux pressés sont formés d'*o*.-nitrobenzaldéhyde assez pure pour les usages techniques. On peut la purifier par un traitement au bisulfite et distillation à la vapeur d'eau, ce qui déplace les dernières traces d'*o*.-chlorobenzaldéhyde.

MATIÈRES COLORANTES.

THIAZINES. — **Préparation de l'acétyl-leucobleu méthylène et éthylène** [*Meister*] (E. P. 13724, 20 juin 98-15 avril 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 153, B. F. 282578.

AZOÏQUES. — **Préparation d'une nouvelle matière colorante teignant la laine en rouge bleuâtre** [*Actien Gesellschaft*] (E. P. 13201, 13 juin 98-8 avril 99).

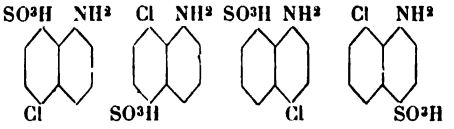
Les mat. col préparées en combinant l'ac. naphtolsulfaminosulfonique de la D. P. 53934 (Voy. aussi D. P. 57484) avec les diazoïques ne semblent pas avoir reçu d'application industrielle; les nuances rouges obtenues avec ces colorants étant jaunâtres et ternes.

On obtiendrait un colorant plus intéressant en combinant au naphtolsulfaminosulfonate de sodium (32,5 k.) le diazoïque de l'éther du *m*.-amino-*p*.-crésol ($CH^3 : NH^2 : OCH^3$ = **1 : 3 : 4**) (14 k.).

La couleur, poudre brunâtre à reflets métalliques, est soluble dans l'eau en rouge fuchsine, et teint la laine, sur b. ac., en rouge bleuâtre très solide à la lumière.

Perfectionn. à la fabrication de matières colorantes et produits intermédiaires (E. P. 12085, 27 mai 98-22 avril 99).

Les ac. chloronaphtylaminesulfoniques suivants :



préparés d'après les E. P. 13999[97] et 11736 (*R. G. M. C.*, **3**, 325 et **3**, 210) sont convertis : 1° en *chloronaphtol sulfonés* en passant par les diazoïques; ces dérivés chlorés donnent, avec les diazos et les tétrazos, des colorants plus bleus que les naphtols non chlorés; 2° en aminonaphtol ou dioxynaphtalènemonosulfoniques en chauffant ces chloronaphtylamines ou les chloronaphtols préparés sous 1° avec de la soude caustique (30° B.) sous pression; Cl est ainsi remplacé par OH.

Les mêmes réactions appliquées à la chloronaphtylamine disulfonique **1 : 8 : 3 : 6** donnent l'aminonaphtol et l'oxynaphtoldisulfoniques correspondants; enfin, les chloronaphtalènetrisulfoniques **1 : 8 : 3 : 6**

Digitized by Google

et **1 : 8 : 4 : 6** chauffés avec de la soude caustique sous pression fournissent les ac. dioxynaphtalènedisulfoniques.

Ex. II : 100 k. de chlorosulfonaphtylamine NH^2 : Cl : SO^3H **1 : 8 : 5** sont chauffés pendant 2-3 h. à 220° avec 300 k. de soude caustique 30° B. Après refroidissement, on acidifie avec HCl et sépare l'aminonaphtolsulfonique précipité.

Ex. I et IV : On diazote 24 k. 5 de naphtionate de soude, et ajoute le produit à la sol. alcaline de 26 k. de chloronaphtolsulfonique **1 : 8 : 5** obtenu en versant le diazoïque de la naphtylamine correspondante dans une sol. bouillante de 10 °/₀ H^2SO^4. Le colorant se sépare par addition de sel, on filtre, presse, et sèche. Il teint la laine sur b. ac. en belles nuances rouge bleuâtre.

ANTHRACÈNE. — **Préparation d'acides oxyanthraquinonesulfoniques** [*Badische*] (E. P. 13564, 17 juin 98-1er avril 99).

Les aminoanthraquinones sont diazotées en solution dans l'ac. sulfurique *fumant*, et par l'application de la chaleur on obtient directement les oxyanthraquinones sulfonées.

Ex. : On dissout 10 k. diaminoanthraquinone **1.5** dans environ 100 k. ac. fumant (20 à 40 °/₀) à la température ordinaire et ajoute 10 k. $NaNO^2$ solide et chauffe à 100-130° pendant 2 h.-2 h. et demie. On verse la fonte dans l'eau et sale. L'ac. anthrarufinesulfonique obtenu teint la laine non mordancée en jaune et sert de point de départ pour la préparation d'autres colorants.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Fabrication de matières colorantes de la série de la rosaniline substituées en ortho** [*Geigy*] (E. P., 27372, 28 déc. 98-22 avril 99).

Les colorants de la série de la rosaniline substitués en ortho sont peu nombreux jusqu'ici, les seules couleurs basiques étant le violet cristallisé mono et trichloré (D. P. 90771). Le procédé de la E. P. 17135⁹⁸ (*R. G. M. C.*, **3**) fournit les aminoaldéhydes orthosubstituées qui s'adaptent à la préparation de ces colorants mono, di et trisubstitués en ortho. Par ces substitutions, la nuance des colorants vire du violet au bleu, puis du bleu au vert suivant le nombre de groupes substitués. L'effet d'une double substitution est le même si les groupes sont placés sur le même noyau benzénique ou sur deux noyaux différents; Cl agit comme CH^3.

Ex. I : On chauffe dans un récipient doublé de plomb, muni d'un réfrigérant ascendant, pendant 10-15 h., 16 k. 4 de diméthyl-*p*.-amino-*o*.-toluylaldéhyde, 30 k. diméthylaniline, 30 k. ac. muriatique. Quand tout l'aldéhyde a disparu, on ajoute une sol. de Na^2CO^3 et chasse l'excès d'amine.

La leucobase, substance grisâtre, est séparée, lavée et séchée. On la transforme en colorant en oxydant la sol. de 38 k. 7 dans 43 k. 5 HCl (28,6 °/₀) et 4000 l. d'eau avec 119 k. 5 d'une pâte à 19 °/₀ PbO^2. Après 2 h., on ajoute 25 k. de sel de Glauber, filtre pour séparer $PbSO^4$ et précipite avec du sel marin. La mat. col. se dissout dans l'eau en violet bleu, l'ammoniaque décolore lentement la solution.

Les aldéhydes employées sont : 1° les monométhyl. et éthyl-*p*.-amino-benzal et *m*.-toluylaldéhydes, les diméthyl et diéthyl-*p*.-aminobenzaldéhydes que l'on condense avec deux molécules de mono et dialcoylanilines ou *o*.-toluidines, métachlorées, ou avec les dialcoyl-*m*.-toluidines; 2° les aldéhydes indiquées sous 1° *o*.-chlorées condensées avec les amines mentionnées sous 1° ou avec ces amines non substituées en méta; enfin 3° on condense les diméthyl et diéthyl-*p*.-amino-*o*.-toluylaldéhydes, les *o*.-*o*.-dichlorodiméthyls et diéthyl-*p*.-amidobenzaldéhyde avec deux mol. de monoalcoylaniline ou *o*.-toluidine ou deux mol. de dialcoylaniline.

Les matières colorantes obtenues sont violet bleuâtre, bleues et bleu verdâtre.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MERCERISAGE. — **Perfectionn. à la production de tissus crépés par mercerisage** [*Douglas*] (E. P. 2915, 5 févr. 98-7 janv. 99).

On fait un tissu avec un mélange de filés de coton mercerisé (ou d'une autre fibre végétale comme le china-grass) et de filés non mercerisés, puis l'on mercerise l'ensemble après tissage : les filés déjà mercerisés avant le tissage présentent un aspect de crépon.

Procédé pour augmenter le lustre des fils, filés et tissus de fibres végétales mercerisés sous tension [*Gassner*] (E. P. 7687, 30 mars 98-21 janv. 99).

On augmente beaucoup le lustre des filés ou tissus mercerisés sous tension, lorsqu'après le lavage on les sèche à l'état tendu.

Perfectionn. aux tissus avec effets de soie [*Edelhoff*] (E. P. 25056, 28 nov. 98-14 janv. 99).

On obtient des tissus imitant les mi-soies en employant dans le tissage, comme trame ou comme chaîne, du coton mercerisé (ou *soie helios*) teint en solution fortement alcaline ou *fortement acide* (?), et qui produit les effets de la soie.

Perfectionn. à la méthode et aux moyens employés pour merceriser les filés [*Cohnen*] (E. P. 26728, 19 déc. 98-4 fév. 99). Voy. *R. G. M. C.*, 1899, **3**, p. 75.

Mercerisage des fils et filés de fibres végétales [*Schiefner*] (E. P. 7688, 30 mars 98-21 janv. 99). Voy. B. F. 271097, *R. G. M. C.*, **2**, 205.

Traitement des fils, filés, tissus de fibres végétales et animales pour leur communiquer de la raideur et un lustre soyeux [*Heberlein*] (E. P. 27529, 30 déc. 98-4 mars 99).

Pour rendre les fibres textiles animales et végétales dures au toucher, et leur communiquer l'aspect de la soie, on les traite à l'état tendu pendant 10' avec une solution de 300 gr. d'amidon (ou gélatine) dissous dans 10 l. de soude caustique 20° B., puis on lave avec eau, ac. dilué, eau.

Le traitement augmente le poids et la résistance des fibres! La raideur obtenue dépend de la concentration des solutions employées.

TEINTURE. — **Perfectionn. à la teinture de nuances bleu foncé** [*Cassella*] (E. P. 12635, 6 juin 98-8 avril 99).

Les teintures obtenues avec le noir immédiat préparé d'après E. P. 25234⁹⁷ (*R. G. M. C.* **3**, 37) sont traitées par de l'eau oxygénée qui change leur nuance noire en bleu foncé.

Ex. : 20 k. de coton teints 1 h. à 80° C. avec 1 k. noir immédiat V (il est nécessaire, pour obtenir une

Digitized by Google

bonne nuance, que le colorant ait été purifié par précipitation avec des ac. organiques faibles), 0 k. 8 de sulfure de sodium, 12 k. de sel et 400 l. d'eau, sont lavés puis introduits pendant une demi-h. dans un bain contenant 200 gr. d'eau oxygénée et un peu d'ammoniaque et maintenu à 80°.

Teinture en nuances dites « Khaki » sur fibres textiles végétales [*Reid, Thorp*] (E. P. 3604, 14 févr.-10 déc. 98).

La marchandise est imprégnée du bain suivant : 200 l. acétate de chrome 20° Tw ($d = 1,1$), 200 l. acétate de fer 12° Tw ($d = 1,06$) et 500 gr. de bleu d'alizarine S dissous dans 40 l. d'une solution de bisulfite 54° Tw ($d = 1,27$).

Après avoir exprimé la marchandise, on sèche, puis expose à l'air ou vaporise. Pour développer et fixer la couleur, on passe ensuite dans un bain formé de 160 l. d'eau, 500 gr. Na^2CO^3, 30 l. eau de chaux, enfin on savonne, lave et sèche. Pour les nuances foncées, on répète les opérations précédentes. Comme couleur, on peut encore employer : bleu d'alizarine ordinaire, galléine, céruléine.

Production d'effets de crépon sur les tissus de laine pure et de mi-laine [*Siefert, Schwab*] (E. P. 4222, 19 févr. 98-18 févr. 99).

On imprègne différentes parties du tissu (par ex. : par impression ou par la méthode des réserves ou des enlevages) avec : sulfites, bisulfites, sulfocyanures, chlorures de Zn ou de Ca, ac. tartrique et citrique, résorcine, etc.; puis soumet à un vaporisage pendant lequel les portions du tissu imprégné de ces substances se contractent, d'où l'effet de crépon désiré.

Perfectionn. à l'impression des tissus avec dessins en relief [*Schwabe et C°, Gilberton*] (E. P. 20576, 29 sept. 98-7 janv. 99).

La machine dont ce brevet fait l'objet se compose d'un ou de plusieurs rouleaux suivant le nombre de couleurs à imprimer; ces rouleaux sont situés à une certaine distance du rouleau principal et mis en rotation séparément de façon que la vitesse de leurs surfaces soit égale et de même direction que celle du tissu.

Procédé et appareil pour traiter la laine et autres matières fibreuses par les dissolvants volatils [*Maertens*] (E. P. 18217, 24 août-12 nov. 98).

Manufacture perfectionnée du papier irisé [*Piette*] (E. P. 25620, 5 déc. 98-4 févr. 99).

Le papier blanc ou coloré est recouvert d'une faible couche de substance adhérente (résine, vernis, solution de gomme arabique) qui sèche rapidement, puis on répand aussitôt à la surface une poudre fine et brillante qui consiste en dextrine, fécule, poudre d'amiante, etc. R. L.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Production de l'éther méthylique de l'ac. anthranilique [*Act. gesell.*] (B. F. 280142, add. du 2 janv.-17 avril 99).

Au lieu de partir de l'acide lui-même, on part des sels d'argent ou de plomb que l'on chauffe, à reflux, avec CH^3I dilué dans l'alcool méthylique. On peut aussi chauffer un sel métallique de l'acétylanthranilique, et saponifier l'éther obtenu en le chauffant avec un acide minéral. Les deux opérations peuvent s'effectuer simultanément, en employant de l'alcool additionné d'un acide minéral.

Fabrication industrielle de l'ac. lactique par certaines mucédinées au moyen de matières amylacées et sucrées [*Manuf. prod. chim. du Nord et Boulanger*] (B. F. 285418, 28 janv.-6 mai 99).

La fabrication de l'ac. lactique par le ferment lactique donne toujours des pertes (30 à 40 %) dues à l'invasion de microbes étrangers qui consomment le lactate. En opérant en milieu aseptique (B. F. 204874, *Jacquemén*), avec un ferment pur, le rendement n'est pas encore théorique à cause de la formation de dextrine, plus difficile à attaquer. Enfin, le ferment lactique donne son rendement maximum dans des solutions à 3-4 %, impossibles dans la pratique pour éviter une dépense exagérée de combustible dans la stérilisation et aussi pour l'extraction.

En prenant le glucose commercial, l'inconvénient de la concentration reste et, de plus, il faut additionner le moût de peptones coûteuses.

Le procédé proposé évite ces inconvénients et procure un rendement supérieur. Il consiste à se servir de mucédinées du groupe amicois qui saccharifient énergiquement l'amidon et produisent de l'ac. lactique aux dépens des sucres. On opère ainsi :

1° On cuit les matières amylacées (graines, pommes de terre, amidon, etc.), et on les liquéfie par un acide ou un peu de malt. On additionne de craie et stérilise par chauffage en vase clos.

2° Le moût stérile est réparti dans des cuves fermées aseptiques et on ensemence avec les mucédinées à 35° C. et en remuant.

3° Quand la saccharification est en train, on peut activer la transformation en ac. lactique par addition d'une faible quantité de ferment lactique pur. Les deux ferments vivent en symbiose et le sucre est transformé, à la fois par eux deux, en acide lactique.

4° La fermentation finie, le moût est chauffé, tiré à clair et évacué dans des cuves où le lactate de chaux cristallise.

Suivent les avantages qu'aurait le nouveau procédé; mais les auteurs n'indiquent pas leur rendement.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Procédé pour la fabrication de matières colorantes diazoïques et basiques** [*Cie Par.*] (B. F. 256156, add. du 3 janv.-17 avril 99).

En faisant agir le chlorure de nitrobenzyle sur la pyridine et réduisant ensuite, on obtient une aminobenzylpyridine que l'on diazote : Ex : 220 p. chlorure d'aminobenzylpyridine, en solution aqueuse, venant de la réduction du produit nitré par la poudre de zinc, sont diazotés avec la quantité calculée de nitrite; on ajoute 107 p. *m*.-toluidine avec HCl et on précipite la couleur par l'acétate sodique. Celle-ci est rediazotée et combinée à 144 p. β-naphtol dans 4 p. NaOH, puis on ajoute 80 p. d'acétate sodique ; on chauffe légèrement et termine la précipitation par NaCl.

Les couleurs ainsi obtenues sont peu solubles dans

Digitized by Google

l'eau froide, plus à chaud ; elles teignent sur tannin et les tissus mixtes sur bain acide.

	ASPECT du colorant.	SOLUTION DANS Eau.	SOLUTION DANS Ac. sulfur. concentré	TEINTE
β-naphtol	vert-olive foncé brill. metall.	rouge	vert	r. bleuâtre
Résorcine	rouge brun	rouge-orange	violet	or.brunâtre
Pyrazolone	—	j.-orange	rouge-fuchsine	j.-orange
m.-phénylènediamine	vert brillant métallique	rouge brun	bleu pur	brun rouge
m.-toluylènediamine	—	—	—	—
Chrysoïdine	—	brun	bleu gris	brun
Phényl-β-naphtylamine	noir	—	brun	brun violet
Acétyl-acétanilide	jaune-orange	jaune	carmin (chauffé) violet rouge	jaune pur

Chlorure de la *p.*-aminobenzylpyridine (diaz.) + *p.*-xylidine (diaz.) +

Pyrazolone	rouge brun	jaune	brun rouge	jaune
β-naphtol	noir bleu	brun rouge	brun	brun foncé
Acétyl-acétanilide	orange	jaune	violet	jaune pur
Chrysoïdine	brun brill. mét.	brun rouge	noir bleu	brun
m.-phénylènediamine	vert foncé	—	bleu	brun rouge
m.-toluylènediamine	brun noir	rouge brun	—	—
Résorcine	—	brun rouge	—	brun

Chlorure de la *p.*-aminobenzylpyridine (diaz.) + éther éthylique du *p.*-amino *p.*-crésol (diaz.) +

Pyrazolone	brun rouge	orange	bleu	orange
β-naphtol	vert brill. mét.	viol. rouge	—	violet foncé
Chrysoïdine	noir brun brill. métallique.	brun rouge	vert foncé	brun
Acétyl-acétanilide	brun	rouge jaune	violet bleu	jaune brun
m.-phénylènediamine	noir brun	rouge viol.	bleu	violet brun
Résorcine	vert foncé brill. métallique.	brun rouge	—	—
m.-toluylènediamine	—	rouge viol.	—	—

Production de nouvelles matières colorantes monoazoïques pour laine [*Cie Par.*] (B. F. 285253, 24 janv.-1er mai 99).

L'ac. picramique diazoté est combiné avec l'acétylaminonaphtolsulfo **1. 8. 3. 6.** La couleur teint la laine en noir devenant vert-olive par le chrome, et plus solide que celle dérivée de l'aminonaphtoldisulfo acétylé.

Production de matières colorantes disazoïques secondaires [*Ruch et Nuth*] (B. F. 285361, 27 janv.-3 mai 99).

On remplace, comme amine moyenne, l'γ-naphtylamine par la *p.*-xylidine ou l'*o.*-toluidine.

Ex. I : 25 k. 3 anilinedisulfo + 6 k. 9 nitrite + HCl + 12 k. 1 *p.*-xylidine + HCl. On prend 42 k. 9 sel de soude de la couleur formée + HCl + 6 k. 9 nitrite. On filtre et introduit dans une solution alcoolique de 23 k. 3 *p.*-tolyl-α-naphtylamine. Le colorant teint la laine en noir foncé.

Ex. II : β-naphtylamine-δ-disulfo + *p.*-xylidine + phényl-β-naphtylamine = noir sur laine.

Ex. III : α-naphtylaminedisulfo + *p.*-xylidine + *p.*-tolyl-α-naphtylamine = noir sur laine.

Matières colorantes pour laine dérivées de la *p.*-phénylènediamine [*Durand, Huguenin*] (B. F. 284775, 9 janv.-18 avril 99).

Il était admis que les colorants tétrazoïques de la *p.*-phénylènediamine appliqués sur laine ne résistaient pas à la lumière. Or, en prenant pour l'un des composants un phénol *o.*-carboxylé, les colorants obtenus résistent à la lumière et au foulon.

Ex. 27 k. *p.*-aminobenzèneazosalicylique (*p.*-nitrodiazobenzène + salicylique et réduction ; ou diazoacétyl *p.*-phénylène + salicylique et saponification) sont coulés dans 30 k. naphtolsulfo N W + CO^3Na^2 et précipités par le sel marin. La couleur teint en rouge bleu la laine chromée.

Colorants bruns pour laine [*Badische*] (B. F. 284741, 7 janv.-17 avril 99).

L'union des diazoïques des *o.*-nitro-*o.*-aminophénol *p.*-sulfo et *p.*-nitro-*o.*-amino-phénol-*o.*-sulfo avec la *m.*-phénylènediamine engendre des couleurs qui teignent la laine en rouge brun qu'un chromatage rend aussi solides que les couleurs d'alizarine. Ce résultat viendrait de l'introduction du groupe nitro et de la présence de la *m.*-phénylènediamine.

Ex. : 117 k. *o.*-nitro *o.*-aminophénol *p.*-sulfo + 500 lit. d'eau + 115 k. NaOH à 40°B. + [34 k. 5 NO^2Na + eau] + [220 k. HCl à 19°B. + 500 lit. d'eau] + 95 k. HCl *m.*-phénylènediamine + [300 k. acétate de soude + 1000 lit. d'eau].

Procédé pour produire les matières colorantes brunes pour laine [*Cie Par.*] (B. F. 284723, 6 janv.-15 avril 99).

On combine les diazoïques des nitroaminophénolsulfo (**1. 2. 3. 5** et **1. 2. 5. 3**), ainsi que les ac. picramiques et aminophénolsulfo avec la *m.*-phénylène ou la *m.*-toluylène diamine ou leurs dérivés sulfonés. Les couleurs teignent la laine en nuances qui, par le bichromate, deviennent plus intenses et très solides. Le groupe OH paraît jouer dans ces couleurs un rôle important, car sans lui, ou s'il est en mauvaise position, les nuances ne sont pas aussi solides.

Ex. I : 23 k. 4 nitroaminophénol sulfo + 32 k. HCl + 6 k. 9 NO^2Na + 10 k. 8 *m*-phénylène diamine + 26 k. acétate de soude. La couleur, brun verdâtre, est soluble en rouge brun dans l'eau, en rouge jaune dans SO^4H^2.

Ex. II : 19 k. 9 ac. picramique + HCl + nitrite + 18 k. 8 *m.*-phénylène diamine sulfo. Couleur brune soluble en brun rouge dans l'eau, et en rouge carmin dans SO^4H^2.

Ex. III : **1. 3. 5** aminophénolsulfo + *m.*-toluylène diamine.

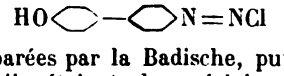
Ex. V : 19 k. 9 ac. picramique + 21 k. *m.*-toluylène diamine sulfo.

Production de matières colorantes bleues basiques solubles dans l'eau [*Cie Par.*] (B. F. 285360, 27 janv.-3 mai 99).

On combine *deux* mol. d'une diazosafranine avec *une* mol. de β-naphtol. Les couleurs obtenues seraient plus solubles et plus pures que celles dérivant de quantités moléculaires.

Ex. : 14 k. safranine G extra (0,04 mol.) + 19 k. HCl (21°B.) + 2 k. 76 NO^2Na (10 %) + 3 k. β-naphtol (0,02 mol.) + 4 k. NaOH (d = 1,437). On laisse 12-24h., chauffe à 70-80° C., filtre et précipite par NaCl. On peut aussi opérer en solution acide. La couleur teint en bleu le coton au tannin et la mi-laine.

Production de nouvelles matières colorantes [*V. Steiner*] (B. F. 285456, 31 janv.-6 mai 99), Les couleurs azoïques dérivées de :



ont été préparées par la Badische, puis par Bayer en 1890-91, elles étaient plus spécialement destinées à l'impression. Or, il paraîtrait que ces colorants teignent aussi les fibres végétales.

Ex. : Le tétrazo de 18 p. 7 benzidine est combiné

Digitized by Google

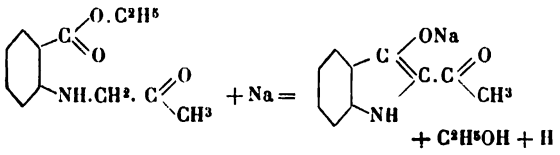
avec 31 p. 9 aminonaphtol disulfo H et 25-30 k. CO^3Na. On fait bouillir avec un acide dilué jusqu'à cessation de dégagement d'azote. La couleur qui en résulte teint directement le coton en bleu.

INDIGO. — **Fabrication des éthers de l'ac. indoxyle carbonique** [*Cie Par.*] (B. F. 277433, add. du 19 janv.-27 avril 99).

Les éthers de l'acétonylanthranilique (de préférence à tout autre) obtenu par l'action de la chloracétone sur l'ac. anthranilique, se transforment en dérivés de l'indoxyle.

En opérant en présence d'un alcali caustique ou carbonaté (pour absorber HCl), la deuxième mol. d'éther anthranilique est inutile.

Ex. : 33 p. éther anthranilique, 92 p. 5 chloracétone sont chauffées au b.-m. jusqu'à disparition. On ajoute 55 p. CO^3Na^2, et dissout le mélange des éthers acétonylanthranilique et anthranilique dans 100 p. de benzène. On introduit alors 22 p. Na métallique finement divisé ; la réaction est facilitée par un chauffage léger et quelques gouttes d'alcool.

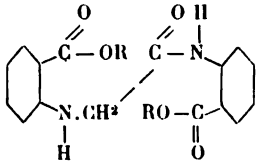


Le sodium disparu, on laisse refroidir, ajoute un acide dilué et élimine par la soude caustique, la cétone de la couche du benzène contenant l'indoxylméthylcétone et l'éther anthranilique. La cétone n'est séparée complètement de l'alcali que par CO^2.

C'est une substance jaunâtre fondant à 153° C., soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène. Chauffée avec un alcali, il se forme une masse jaune qui, en solution aqueuse à l'air, dépose de l'indigo. Chauffée avec SO^4H^2, la cétone s'y dissout en jaune qui passe au bleu avec formation d'indigo.

Préparation des éthers neutres de l'ac. phénylglycine. 2-carbonique [*Cie Par.*] (B. F. 285008, 16 janv.-24 avril 99).

Par l'action prolongée de l'alcool et de HCl, on parvient à transformer incomplètement l'éther-acide obtenu par Mauthner et Suida (*Mon. f. Ch.*, **9**, 732) en éther neutre. On peut obtenir ces mêmes éthers par l'action, à une température élevée, des éthers chloracétiques sur les éthers anthraniliques. Mais il était à craindre dans cette réaction la formation d'amides qui auraient réagi sur une autre mol. d'éther anthranilique pour donner le corps :



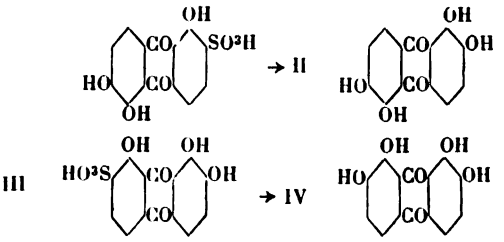
C'est ainsi que Wischnin et Wilm (*Z. f. Chem.* 1868, 78) obtinrent, avec l'éther chloracétique et l'aniline, la phénylglycine correspondante, et Mauthner et Suida (*Mon. f. Chem.*, **9**, 741) l'ac. oxanilidicarbonique avec l'ac. et l'éther oxalique. Cependant, une telle complication ne se produit pas dans l'action des éthers chloracétiques sur les éthers anthraniliques, et il se forme facilement les éthers neutres du phénylglycine carbonique.

Ex. : 302 p. méthylanthranilique (2 mol.), 108 p. méthylchloracétique (1 mol.) sont chauffées, 10 h., à 140-150° C. Après refroidissement, on extrait à l'eau l'éther anthranilique sous forme de chlorhydrate ou l'on ajoute une solution de CO^3Na^2 ou d'acétate. On sépare ensuite par distillation dans le vide ou par la vapeur d'eau le mélange des éthers anthranilique et phénylglycine carbonique. L'éther diméthylique obtenu est mis à cristalliser dans l'alcool ; il est en aiguilles incolores fondant à 90° C.

Ces éthers neutres se distinguent de l'acide par leur facile transformation sous l'action du sodium en éthers indoxyliques.

ANTHRACÈNE. — **Préparation de nouveaux colorants dérivés de l'anthracène** (B. F. 284907, 13 janv.-20 avril 99).

En fondant avec des alcalis les acides sulfoniques de l'anthrarufine et de la chrysazine (B. F. 266999), on a successivement les corps suivants :



Ex. : I et III s'obtiennent en fondant 5 k. sel de soude avec 5 k. KOH et 25 k. d'eau à 180-210° C. Pour III et IV, on prend 30 k. KOH et chauffe à 260-280°. Les réactions de ces corps sont les suivantes :

	SOLUTION DANS			NUANCES SUR	
	SO^4H^2	SO^4H^2 + borique	NaOH	Laine chromée.	Laine aluminée.
I.....	Rouge.	Bleu verdâtre.	Bleu.	Bleu.	Violet rougeâtre.
III.....	—	Violet.	Violet rougeâtre.	Violet rougeâtre.	Rouge bordeaux.
II.....	Violet.	Violet bleuâtre.	—	Violet.	Rouge.
IV.....	Violet rouge	Bleu.	Bleu.	Rouge cramoisi.	—

Fabrication de mat. col. dérivant de la tétranitro-anthrachrysone [*Cie Par.*] (B. F. 277366, add. du 7 janv.-17 avril 99).

Au lieu de la tétranitro, on traite la dinitroanthrachrysone avec des bases aromatiques. Ex : 3 k. 62 dinitroanthrachrysone sont chauffés au b.-m. avec 36 lit. d'eau, 2 k. 18 *o*.-aminophénol et 2 k. 1 CO^3Na^2.

Réactions des nouveaux colorants.

DINITROANTHRACHRYSONE	SOLUTION DANS			NUANCE sur laine chromée.
	SO^4H^2	SO^4H^2 à 20 % SO^3	NaOH	
+ aniline.....	jaune rouge	vert	bleu	noir
+ *p*.-toluidine.....	rouge	bleu	—	—
+ *o*-aminophénol....	viol. rouge	violet bleu	bordeaux	rouge
+ 1.2.4-toluylènediamine.....	vert clair	vert	verdâtre	brun noir

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MERCERISAGE. — **Machine à merceriser les écheveaux avec aspiration, à travers les fils, des liquides de mercerisation** [*H. David*] (B. F. 276941, add. du 9 janv.-17 avril).

Digitized by Google

Au lieu de produire l'aspiration du liquide de mercerisage et de lavage, sur la bobine supérieure, suivant la génératrice des bobines en fonte L, nous disposons ces bobines sur le châssis inférieur B, et les guindres H prennent la place des guindres JJ.

Nous disposons en dessous et le plus près possible des joues A B C D des réservoirs fixés au châssis B. De cette façon, nous faisons l'aspiration de la soude et des liquides de lavage par l'intermédiaire de ces réservoirs, ce qui nous permet de supprimer les robinets TT et les racles VV. La fente F des chevilles KK devra être tournée à la partie inférieure afin que l'aspiration se fasse par la génératrice du bas des bobines L. De même la tuyauterie P sera mise à la partie supérieure.

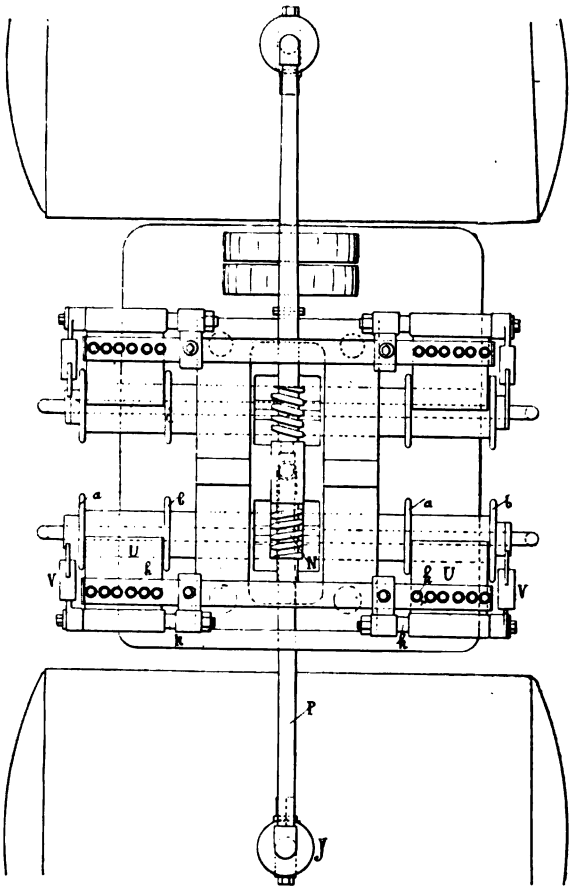


Fig. 101.

En plus de cette disposition, et afin de produire une tension élastique et régulière sur le fil qui doit être bien dressé avant le mercerisage, nous supprimons le gros écrou qui relie le châssis B à la vis E. Il s'ensuit que la vis ne sert plus qu'à élever le châssis B pour permettre d'introduire les écheveaux de coton entre les deux guindres. Puis on fait descendre la vis E, jusqu'à ce que le châssis B soit suspendu par les écheveaux et les guindres au châssis A. Après quelques tours de guindres, le coton étant bien dressé, on introduit une cale entre les deux châssis A et B afin de s'opposer à l'effet de contraction produit par le mercerisage qui serre fortement la cale entre les deux châssis. Par le lavage, il se produit une détente de la contraction qui a pour but de desserrer les deux châssis, de décaler la cale et d'indiquer la fin du lavage.

On pourra produire la rotation des guindres supérieurs, au besoin, au moyen d'une chaîne Gall actionnant les guindres inférieurs par les guindres supérieurs.

On même employer un dispositif connu d'engrenages, non fixés, suivant le bâti B, dans ses mouvements alternatifs. La tuyauterie d'aspiration P sera reliée au réservoir Q, au moyen d'un tuyau en caoutchouc flexible résistant à l'aspiration.

Nouveau mode de traitement du coton pour lui donner le brillant de la soie [*Gros e Bourcart*] (B. F. 283587, add. du 10 janv.-25 avril 99).

Lorsque le coton a été mercerisé comme il est indiqué dans le brevet principal (*R. G. M. C.*, 1899, p. 185), on le ramène à l'état de coton dit « en laine » au lieu de le ramener simplement à l'état qu'il avait avant sa mise en cordon. On se sert pour cela des effilocheuses, ou encore des « batteurs », en ayant soin, dans ce cas, de détordre plus ou moins le coton. Celui-ci se trouve donc ramené dans le même état qu'avant la filature, mais il est mercerisé.

BREVETS D'INVENTION

Statistique des brevets pris en France pendant l'année 1898.

Il a été déposé, pendant l'année, **12807** demandes dont 1 552 relatives à des certificats d'addition. Il a été délivré pendant la même année **12421** brevets dont 1 517 certificats d'addition.

Au point de vue des industries qui intéressent plus particulièrement la *Revue* nous trouvons les chiffres suivants :

	Brevets.	Additions.	Totaux.
Produits chimiques.....	283	34	**317**
Matières colorantes.....	63	18	**81**
Teinture, impression et apprêt.	145	27	**170**
Total général....			**568**

LA QUESTION DU MERCERISAGE EN ALLEMAGNE

Voici la question de validité des brevets de Thomas et Prévost pour le mercerisage du coton revenue sur le tapis chez nos voisins, par suite du rejet, en date du 21 janvier 1899, de la demande faite en appel par les détenteurs devant le tribunal impérial. Le tribunal a confirmé purement et simplement la décision du *Patentamt* du 9 juin 1898, déclarant nul le brevet 85564 en condamnant les défenseurs aux frais de l'appel.

M. Römer, dans le numéro du 15 mai de l'*Oesterreich's Wollen et Leinen Industrie*, énumère et commente les arguments présentés par la partie défenderesse et par la partie demanderesse. Nous n'y voyons rien qui ne nous soit déjà connu, et nous renvoyons le lecteur aux articles très documentés que

Digitized by Google

la *Revue* a publiés à différentes reprises, notamment le 15 octobre 1897, p. 297 et suivantes, le 1er juin 1898, p. 222 et suivantes.

L'objet du brevet allemand 85564 était : « Perfectionnement dans le mercerisage de fibres végétales avec des lessives alcalines ou acides, se caractérisant par ce fait que la fibre végétale en écheveaux ou en pièce est soumise, à l'état tendu, à l'action des bases ou des acides et lavée dans cet état jusqu'à ce que la tension intime de la fibre soit diminuée, afin d'éviter le rétrécissement de la fibre. »

L'analogie entre le brevet Thomas et Prévost et celui de Lœwe a été reconnue manifeste par le tribunal, dont voici la décision :

« Le brevet 85564 protège, suivant l'intention des intéressés — du tribunal, aussi bien que des solliciteurs du brevet — la tension de la fibre végétale pendant l'opération du mercerisage, sans que l'état momentané dans lequel se trouve justement la fibre ou la combinaison qu'elle pourrait recevoir avec des fibres d'autre espèce (1) soit de quelque importance. C'est cela justement qui forme aussi l'objet du brevet anglais 4452. »

Par conséquent, le brevet additionnel 97664, pris le 18 mars 1878 par Thomas et Prévost, recommandant, pour le mercerisage sous tension, une sorte spéciale de coton, notamment du coton à longues fibres et filé serré (Voy. *Revue*, 1er juin 1898, p. 246, 1er octobre 1898, p. 394) devient donc brevet principal et lui seul subsiste. En attendant qu'il soit statué sur son sort, — car il est évident que les efforts vont se porter maintenant sur lui, mais il est possible que sa non-validité soit plus difficile à obtenir que pour le brevet 85564, dont l'objet était en somme surtout un effet de teinture obtenu par le mercerisage, — l'Actiengesellschaft, J. B. Bemberg, concessionnaire des brevets Thomas et Prévost, intente en Allemagne des poursuites en contrefaçon partout où se fait du coton mercerisé : 40 demandes de poursuites ont déjà été présentées devant différents tribunaux locaux, qui se sont prononcés dans des sens différents. Voilà donc cette industrie nouvelle, qui avait pris en Allemagne un très grand développement, dans un désarroi extrême, et il se passera assez longtemps, croyons-nous, avant que la situation soit devenue bien nette. Nous aurons occasion d'y revenir.

(1) Point spécial sur lequel s'appuyaient les défenseurs en appel en revendiquant le mercerisage et la teinture de *tissus mixtes*, c'est-à-dire composés de fibres végétales et animales pour obtenir des effets en deux couleurs.

CORRESPONDANCE

A propos du mercerisage.

Dans le n° 30 de votre estimable journal, M. Gardner fait quelques remarques au sujet d'une communication que je vous ai adressée et que vous avez reproduite dans le n° 29.

M. Gardner se trompe singulièrement au sujet du but de mon petit article, qui n'avait d'autre prétention que de mettre en lumière la chose suivante :

« La satinette passée dans une lessive de soude de 20° B. (à 30-40° R.), et séchée de suite, ne montrait aucun signe de mercerisage, et cependant elle avait gagné du brillant dans une mesure très appréciable. »

Ce fait m'avait frappé et je l'ai soumis au public compétent dans l'espoir que l'on pourrait me donner des renseignements complémentaires.

Ce n'est pas ce que fait M. Gardner, qui me reproche des « efforts désespérés » pour faire concurrence à une industrie florissante. Dans ce cas-là, il eût été plutôt naïf de publier ses essais dans un journal aussi répandu que le vôtre.

Qu'il se rassure donc ; loin de moi l'idée de toucher au saint mercerisage ; je prétends seulement, et il ne prouve pas le contraire, que le procédé que j'indique peut avoir, dans certains cas, quelque utilité.

Quant à sa note, son intérêt eût été le même s'il ne m'y avait pas, à tort, pris à partie.

G. Knoop.

HISTOIRE DOCUMENTAIRE DE L'INDUSTRIE DE MULHOUSE ET ENVIRONS AU XIXe SIÈCLE.

(ENQUÊTE CENTENNALE)

La Société industrielle de Mulhouse a entrepris la publication, au cours de l'année 1900, d'un ouvrage consacré à l'*Histoire de l'Industrie de Mulhouse au XIXe siècle*.

Ce travail comprendra environ 1000 pages de texte, avec gravures, et un grand nombre de planches phototypiques, reproduisant des portraits d'hommes marquants, des vues d'usines et des documents intéressants, partiellement inédits. Le plan de l'ouvrage est exposé dans l'Avant-Propos qui lui est destiné et que nous reproduirons prochainement.

Le prix de souscription à l'ouvrage, cartonné, est fixé à 25 francs = 20 marks ; un rabais de 20 % est accordé aux souscripteurs qui s'inscrivent pour cinq exemplaires ou plus à la fois.

La souscription sera close le 1er juillet 1899. Après cette date, l'ouvrage ne pourra plus être obtenu qu'en librairie, à un prix plus élevé, qui sera fixé après entente avec l'éditeur.

Adresser les souscriptions au secrétariat de la Société industrielle de Mulhouse (Alsace).

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

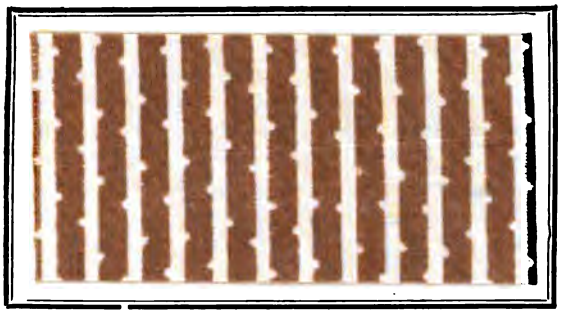
Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

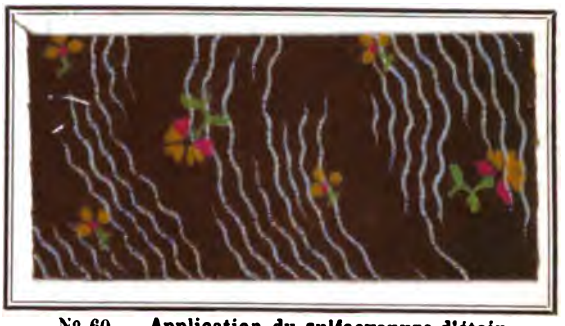
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 31 Tome III. 1er Juillet 1899.

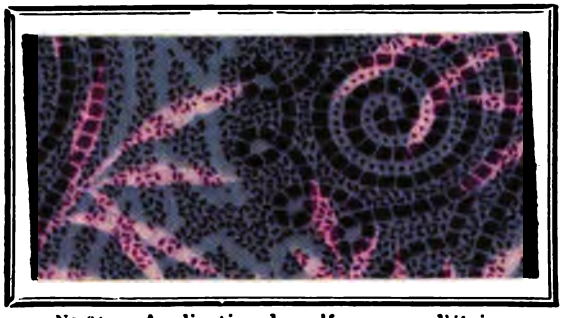
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° IX.



N° 59. — **Extrait de Casuarina** imprimé sur coton.

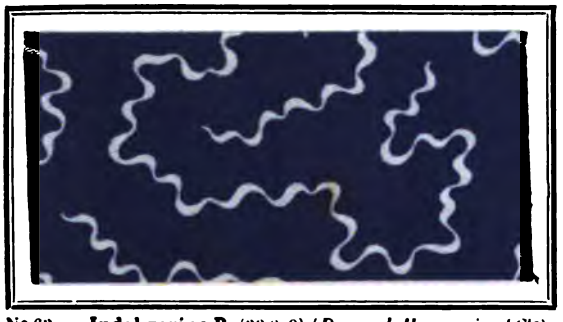


N° 60. — **Application du sulfocyanure d'étain** en impression.



N° 61. — **Application du sulfocyanure d'étain** en impression.

N° 62. — **Application du sulfocyanure d'étain** en impression.



N° 63. — **Indalizarine R.** (30 0/0) (*Durand, Huguenin et Cie*).

N° 64. — **Veloutine-Rongeant sur bleu nitroso.**

N° 65. — **Veloutine-Rongeant sur noir d'aniline.**

N° 66. — **Noir immédiat** sur tissu (*Casella et Manufacture Lyonnaise*).

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIERES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année — N° 32. — Tome III — 1er août 1899

LA CELLULOSE

ÉTUDE DE LA CELLULOSE AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET DE SES RAPPORTS AVEC L'HISTOIRE NATURELLE ET LES USAGES INDUSTRIELS

Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.

(6e article.)

L'histoire de chaque tissu est celle d'une modification continuelle et les produits excrétés par les plantes ne sont bien souvent que les derniers anneaux d'une longue chaîne de transformation.

Quand ces composés sont les produits secondaires de l'assimilation, nous ne pouvons avoir aucun indice sur leur origine; mais quand ils se forment indépendamment, soit par une modification du tissu lui-même ou par une action extérieure (oxydation), on peut espérer avoir un indice de la constitution du tissu lui-même. Ou, pour s'exprimer autrement, si nous trouvons associé à un tissu un produit de sécrétion de constitution analogue à ce tissu, nous ne pouvons éviter la suggestion d'une relation de genèse. La suggestion devient une hypothèse sur laquelle l'expérience procède. Les lignocelluloses, par exemple, offrent quelques indications d'une telle relation avec les tannins. On trouve toujours de petites quantités de tannins dans la fibre du jute; les groupes cyclo-hexéniques caractéristiques de la lignocellulose sont en étroite relation avec le phénol trisubstitué, le pyrogallol, avec lesquels la constitution des tannins les met en relation directe; et nous avons décrit un exemple de transformation « spontanée » en une substance possédant les caractères essentiels du groupe du tannin. La discussion générale de cette question se rapporte à l'un des chapitres suivants. Nous l'introduisons ici pour montrer que nous ne pouvons essayer de formuler la molécule de la lignocellulose comme celle d'un composé du carbone de poids moléculaire déterminable et de relations bien définies avec ses groupes constituants et vérifiables par synthèse. Il est vrai que la lignocellulose peut se décomposer en groupes bien différenciés que l'on peut regarder, sauf quelques réserves, comme constituants de la molécule mère, les réserves étant qu'à moins que et jusqu'à ce que les lignes de clivage soient démontrées invariables, nous ne pouvons résumer les résultats dans des directions différentes de décomposition en une vue homogène de la molécule mère.

Nous allons indiquer jusqu'à quel point le problème peut être résolu avec les matériaux dont nous disposons.

1° *La lignocellulose est un composé homogène plutôt qu'un mélange.* — Le raisonnement suivant amène à cette conclusion. — *a.* Raisons physiologiques : l'uniformité générale de composition et de réactions ne varie pas avec l'âge de la fibre (à partir de la racine, en montant) ni avec l'épaississement des parois des cellules (incrustation); elle conserve ses caractères essentiels, malgré les différences de composition empirique résultant de conditions différentes dans la croissance. — *b.* Résistance générale à la *décomposition* (en produits immédiats) par l'action des dissolvants et des agents hydrolysants. — *c.* La manière dont elle se conduit dans certaines réactions synthétiques, en particulier la réaction avec le ferricyanure ferrique et la formation de nitrates; la résistance de la molécule à la *décomposition.*

2° *Caractère général de la lignocellulose considérée dans son ensemble.* — Les propriétés alcooliques de la lignocellulose sont moindres que celles de la cellulose ; les groupes *réactibles* OH sont moins nombreux; les groupes CO de fonction aldéhydique, cétonique ou acide, sont présents en combinaison plus ou moins forte avec les groupes OH. Les réactions caractéristiques du composé (groupe du lignone) sont celles des composés non saturés et, par comparaison avec la cellulose, il est avide d'oxygène.

Digitized by Google

3° *Constantes de la fibre en réaction.* — A cet égard, nous ne référons qu'aux réactions qui jettent quelque lumière sur les relations des groupes constituants et par suite aux réactions de décomposition.

Cellulose. — Méthode au Cl : rendement moyen 75,0 °/₀ ; s'élève à 78-82 °/₀ quand on réduit au minimum les conditions qui tendent à l'hydrolyse et à l'oxydation.

Méthode au Br : moyenne 72,0 °/₀ ; que l'on peut élever de même à 74-76 °/₀.

Méthode à l'acide nitrique dilué : 63-66 °/₀. Méthode à l'alcali : 56-60 °/₀. Méthode au bisulfite : 60-63 °/₀.

La cellulose est variable, les variations étant dues à l'hydrolyse plus ou moins grande. La lignocellulose renferme une cellulose de propriétés résistantes et un constituant cellulosique qui se trouve isolé comme cellulose ou dissout avec le lignone suivant le traitement.

Cette dernière cellulose isolée contient des groupes OCH^3.

La cellulose complexe donne à l'analyse les résultats suivants :

		Calculé pour $C^{18}H^{32}O^{16}$
C	43,0	42,8
H	6,1	6,3
OCH^3	1,2	

(*J. Chem. Soc.*, **41**, 105). Le composé a de plus les propriétés d'une oxycellulose ; par ébullition avec les acides condensants, il donne du furfural.

Lignone. — Chloruration. — Cl se combinant avec le lignone : 8,0 °/₀ ; Cl se combinant comme HCl : 8,0 °/₀. Composition du chlorure de lignone, $C^{19}H^{18}Cl^4O^9$ (contenant 26,7 °/₀ Cl) ; d'où nous pouvons supposer $C^{19}H^{22}O^9$ comme la formule approchée du groupe réagissant avec Cl, c'est-à-dire le *lignone complexe.*

Des quantités de Cl se combinant avec 100 de lignocellulose, du Cl dans 100 de chlorure de lignone, nous pouvons déduire que la lignocellulose contient $\frac{8}{26,7}$, c'est-à-dire 30 °/₀ de son poids de lignone.

Continuons cette méthode statistique et approchée pour arriver au calcul du °/₀ de carbone :

Cellulose = 42,8 °/₀ C ; Lignone = 57,8 °/₀ C
70 × 42,8 = 29,96
30 × 57,8 = 17,34
100 lignocellulose et 47,30 carbone.

nombres qui s'accordent avec les résultats de l'analyse de la lignocellulose. Un facteur inconnu est, naturellement, le degré d'hydratation des groupes pendant la décomposition. Comme la décomposition a lieu en présence de HCl, il est probable que l'hydratation est réduite à un minimum. Mais ce point reste tout à fait problématique. On peut encore objecter que 70 est un °/₀ minimum de cellulose. Cette objection, ou plutôt la différence apparente est un exemple direct et pratique de ce que nous avons déjà dit : que par suite de l'enchevêtrement des produits de la décomposition — un même groupe se présentant dans plusieurs produits — nous ne pouvons discuter sur chaque °/₀ comme sur une quantité indépendante.

Nous avons montré par exemple que la cellulose variait ; même dans le procédé de chloruration, le rendement ne dépend pas seulement des conditions du chlorage, mais encore de la façon dont on termine la décomposition. Il semble en effet que le composé chloruré renferme un résidu de cellulose ; dans certaines conditions de séparation, il reste avec le chlorure de lignone et se trouve dissous ; mais si l'on traite le chlorure de lignone par le sulfite de sodium, il est retransformé en cellulose libre. Donc, après la chloruration, l'on peut très bien avoir, comme nous l'avons supposé, 70 de cellulose et 30 de cellulolignose, combinée au chlore ; mais après l'action du sulfite nous pouvons avoir 10 °/₀ de plus associés à la cellulose insoluble formés aux dépens du groupe réagissant à l'origine comme un composé de cellulose et de lignone.

Cette vue se trouve confirmée par deux ordres de faits : 1° la présence dans la cellulose (méthode au Cl) de groupes OCH^3 et quelques autres différences sur lesquelles nous avons basé la division en cellulose α et β ; 2° le résultat de l'oxydation avec CrO^3, qui transforme 90 °/₀ de la substance fibreuse en dérivés cellulosiques (oxycellulose) après élimination des groupes cyclocétohexéniques.

Furfural. — Les constantes en furfural de la lignocellulose sont :

Rendement avec la substance fibreuse originale	8-9 °/₀
Rendement après chloruration	8-9
— après l'action de CrO^3	8-9
— de la cellulose isolée	4-5

Il est aussi difficile dans ce cas de distinguer les groupes qui subissent cette décomposition caractéristique ; la difficulté est peut-être encore plus grande par suite de la nature plus complexe de la décomposition. Le furfural peut venir de trois sources distinctes : 1° de la cellulose même ; 2° du lignone complexe qui comprend : 3° un groupe pentosane.

Dans l'attaque de la lignocellulose par l'acide chlorhydrique, les réactions sont si compliquées qu'il serait impossible de donner la part contributive des trois groupes précédents dans la formation de l'aldéhyde. Il est clair que la majeure partie est formée par le lignone complexe et que le rendement est constant et n'est pas altéré par diverses réactions de la lignocellulose.

Méthoxyl. — La présence des groupes OCH^3 est un autre trait caractéristique de la lignification, c'est-à-dire d'une lignocellulose.

Digitized by Google

Dans le jute, on en trouve 4,6 %: la plus grande partie du méthoxyl est combinée dans le lignone; une certaine proportion, cependant, se sépare en combinaison avec la cellulose (méthode au Cl). C'est là un nouvel exemple de l'enchevêtrement des groupes constituants de la lignocellulose ; et aussi des nombreux moyens dont les celluloses peuvent se différencier quant à leur constitution.

Admettant que tout le $O.CH^3$ est contenu dans le lignone complexe réagissant comme $C^{19}H^{22}O^9$ — ce composé constituant 30 % de la lignocellulose — le % de OCH^3 dans ce composé serait de $\frac{4,6 \times 100}{30} = 15,3$. La formule empirique précédente peut maintenant se décomposer en :

	OCH^3 calc.
$C^{17}H^{16}O^7.2(OCH^3)$..... ..	15,7 %

Acide acétique. — L'acide acétique s'obtient dans la proportion de 3-4 % par des procédés d'hydrolyse simple de la lignocellulose. Il peut avoir pour origine un groupe $CH^3.CO.O$. Par l'oxydation avec l'acide nitrique étendu, on élève le rendement à 8-13 % de la lignocellulose. Nous pouvons supposer qu'un groupement $CO.CH^3$ est la source de la quantité additionnelle. On a aussi montré d'une façon définitive que tout l'acide acétique provient du lignone complexe, et dans le cas de la décomposition à l'acide nitrique aux dépens du groupe producteur du furfural. Comme on l'a déjà exposé, le lignose se décompose totalement en produits acides — acides carbonique, acétique et oxalique ; et par les conditions qui déterminent cette décomposition, et en particulier la faible quantité d'acide nitrique nécessaire, le lignone se différencie complètement des hydrates de carbone du type normal.

Pour le présent, nous devons nous contenter de connaître ce composé par ses produits de décomposition. Ceux-ci sont variés, et à divers égards uniques. De nouvelles recherches sont nécessaires avant d'aborder le problème de la formule de constitution.

2° Autres types de lignocelluloses annuelles. — On pourrait présumer que la chimie de la fibre du jute comprend les propriétés caractéristiques de la lignification des fibres de liber en général ; c'est en effet le cas pour toutes les recherches connues. Mais ceci ne signifie pas, naturellement, *identité* de caractères constitutionnels. L'étude comparative des tissus du liber des dicotylédones annuelles n'a pas encore été essayée. Ce travail est à désirer, et il est impossible de prédire l'influence que les résultats donneraient à l'extension de notre idée de la physiologie de la tige exogène. Le jute est sans contredit le type de celles qui sont des lignocelluloses, et les méthodes adoptées pour cette fibre s'étendent à tout le groupe.

Le procédé de lignification n'est cependant pas limité à des tissus particuliers, et nous allons nous occuper maintenant d'autres cas représentatifs de la formation des lignocelluloses dans les structures annuelles.

Glycodrupose. — Les *concrétions dures de la partie charnue de la poire* se composent d'une lignocellulose donnant les réactions typiques de la fibre de jute. Ce produit a été étudié par Erdmann (*Annalen*, **138**, 9) il y a quelques années. Les concrétions se séparent du parenchyme du fruit qui les entoure en réduisant en pâte après une longue ébullition avec de l'eau ; on entraîne par lavage les débris cellulaires et par action mécanique et lavage on les débarrasse complètement des tissus plus tendres. La substance de ces concrétions donne à l'analyse élémentaire des résultats constants exprimés par la formule empirique $C^{24}H^{36}O^{16}$; Erdmann donne à ce composé le nom de *Glycodrupose*, qui d'après cet auteur se décomposerait par ébullition avec l'acide chlorhydrique, suivant l'équation :

$$\underset{\text{Glycodrupose.}}{C^{24}H^{36}O^{16}} + 4H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + \underset{\text{Drupose.}}{C^{12}H^{20}O^8}$$

Le drupose fondu avec la potasse (KOH) donne des produits aromatiques parmi lesquels on a identifié la pyrocatéchine. Le glycodrupose bouilli avec de l'acide nitrique dilué donne un résidu de cellulose pure. Ces résultats ont été confirmés par Bente (*Berl. Ber.*, **8**, 476) bien qu'avec quelques différences analytiques.

A notre point de vue, l'interprétation des résultats de ces expérimentateurs peut varier; mais elles établissent certainement les points suivants :

Les concrétions sont un composé de cellulose, dont la partie non cellulosique est facilement convertie en produits aromatiques. Le composé de cellulose donne des résultats constants à l'analyse, soit pour ses constituants élémentaires ou immédiats; c'est par conséquent un individu chimique. D'autre part, en étudiant le produit, il y a quelques années, les auteurs ont remarqué une étroite ressemblance entre ses réactions et celles du jute. C'est pourquoi on peut le comprendre parmi les *Lignocelluloses*. On peut aussi noter que la formule assignée à ce composé par Erdmann ne diffère que par un atome d'O de la formule empirique que nous avons employée pour la substance du jute.

$C^{12}H^{18}O^8$	$C^{12}H^{18}O^9$
Glycodrupose.	Lignocellulose du jute.

Les auteurs ont fait sur ces conditions les déterminations suivantes (1883) :

Constituants inorganiques (cendres).....	0,91	
Cellulose.....	26,0	34,2
Furfural (1).....	18,0 %	
Perte par ébullition avec 12 % HCl (30 min.).....	53,6	

(1) Le furfural a été déterminé par la méthode colorimétrique de comparaison avec une solution titrée d'

Digitized by Google

Disons, pour conclure, qu'il serait désirable d'étudier de nouveau ce produit, en se basant sur la similitude du produit avec la lignocellulose type et adoptant par suite le plan général adopté pour ces composés.

Les lignocelluloses des céréales. — On rencontre dans les pailles des céréales, ainsi que dans les enveloppes des graines, un procédé typique et caractéristique de lignification. A côté de la formation de corps quinoniques, comme dans le jute, on trouve dans les tissus la production d'une grande quantité de dérivés du pentosane.

La composition des drèches de brasserie a été étudiée par Schulze et Tollens (*Landw. Vers.-Stat.*, **40**, 367), et un extrait de leurs résultats sera donné dans la suite. D'après des résultats plus récents de Tollens, cette substance fournit 16,03 °/₀ de furfural, correspondant à 26,93 °/₀ de pentosane. Une large proportion des constituants pentosaniques peut donner directement par hydrolyse du pentaglucose ; d'un autre côté, une certaine quantité qui n'est pas négligeable se trouve intimement liée à la cellulose et résiste à des traitements hydrolytiques assez énergiques. Le constituant lignonique n'a pas été étudié par Tollens en vue de ses groupes plus caractéristiques; les recherches s'étant surtout fixées sur les groupes qui produisent le furfural. Nous voulons appuyer sur ce fait, reconnu par Tollens, que les différents groupes se trouvent suffisamment unis dans la substance des tissus pour former un composé homogène. Ce tissu présente une grande analogie avec les *pailles* enveloppes des graines récemment étudiées par G. Smith et les auteurs (*J. Chem. Soc.*, 1894, 472; *Berl. Ber.*, 1894, 1061).

Le point de départ de ces recherches fut l'observation déjà notée que les celluloses des tissus de tiges donnent un rendement élevé en furfural par ébullition avec les acides, sans présenter cependant les *réactions des pentaglucoses*. Il semble d'après ces recherches et d'autres résultats subséquents que, après la germination et pendant la croissance de la tige, les constituants producteurs de furfural vont sans cesse en augmentant et qu'ils sont principalement employés à former le *tissu permanent* de la tige. Les résultats sont notés *pari passu* avec la lignification et ils généralisent les caractères chimiques du procédé observés à propos de la fibre du jute, c'est-à-dire : 1° que la cellulose d'un tissu lignifié, isolée, est invariablement une cellulose oxydée et fournissant du furfural ; 2° dans la non-cellulose, les groupes pentosanes présents sont associés avec une oxycellulose facilement hydrolysable, et avec des groupes non saturés ou cyclocétohexéniques.

furfurol (Voy. Meyer, *Ber.*, **2**, 1870), la seule méthode dont on disposait alors. Comme un échantillon de jute traité de même a donné 10,6 °/₀ de furfural, il est probable que le °/₀ précédent est supérieur de 2-3 à la valeur réelle.

Comme lignocelluloses, les pailles se différencient généralement de la lignocellulose type : 1° par leur structure complexe; 2° par leur °/₀ de carbone plus bas et d'oxygène plus élevé en proportion ; 3° par la susceptibilité relative de la non-cellulose à l'hydrolyse; 4° par le °/₀ beaucoup plus bas de cellulose et la composition de cette cellulose.

Comme conséquence de ces différences, les pailles sont plus facilement attaquées par le traitement au thiocarbonate. Une expérience menée dans les conditions ordinaires a donné les résultats suivants :

Insoluble au traitement.....	40,3 °/₀
Soluble et précipité par les acides....	32,4
— et non précipité par les acides.	27.3

Les pailles et produits de cette classe ont donc été étudiés dans plusieurs directions, mais assurément d'une manière incomplète. Une recherche systématique serait une intéressante contribution pour nos connaissances.

Fibre brute « Rohfaser ». — Les lignocelluloses des céréales nous amènent à discuter un produit artificiel familier aux chimistes agronomes sous la dénomination précédente. Pour arriver à la valeur nutritive de produits alimentaires, il est nécessaire de distinguer les constituants digestibles des indigestibles. On sait depuis longtemps qu'aux premiers appartiennent les protéides, les hydrates de carbone solubles dans l'eau et les graisses, et aux derniers, d'une façon générale, les tissus cellulaires des aliments végétaux. Entre ces groupes se trouve une série de composés connus sous la dénomination de matières extractibles non azotées. De discussions précédentes il résulte que ces composés se décomposent par divers procédés d'hydrolyse et d'oxydation, en hydrates de carbone de constitution connue ou en dérivés qui dépendent de la constitution des groupes qui leur ont donné naissance. Ces composés sont dissous par les agents hydrolytiques acides et alcalins faibles et le résidu est le produit dont il s'agit, connu sous le nom de fibre brute.

Un procédé d'analyse de ce produit généralement employé par les chimistes agronomes est connu sous le nom de « méthode de Weende ». Il consiste à bouillir la substance à analyser avec de l'acide sulfurique (1,25 °/₀ H^2SO^4), puis avec une solution alcaline diluée (1,25 °/₀ KOH), enfin de laver, sécher et peser le résidu. Comme le procédé de digestion animale peut être brièvement défini comme une suite d'hydrolyses alternativement acides et alcalines, la méthode en question donne certainement une mesure grossière de la proportion de substance résistant au procédé naturel de la digestion. Cette méthode présente d'autre part de nombreuses objections; et, considérant les progrès des méthodes d'observations chimiques et physiologiques, il est temps de revenir sur ce sujet afin de séparer les matières digestibles et indigestibles d'une manière qui s'accorde mieux avec les faits.

Afin de montrer en termes généraux la nature des constituants digérés, c'est-à-dire dissous par le procédé artificiel, nous donnons un extrait d'un rapport sur les *Déterminations de la fibre brute et leurs causes d'erreurs*, par G. Krauch et W. v. d. Becke [*Landw. Vers.-Stat.*, **27**, 5 (1882).]

Digitized by Google

On admet généralement que le résidu de la méthode Weende est formé de « cellulose ou fibre ligneuse » et, par suite, indirectement, que ces constituants résistent à l'attaque de l'acide et de l'alcali bouillants. Ces auteurs ont déterminé les proportions d'aliments types dissoutes par les deux traitements, ainsi que la composition élémentaire de ces substances; voici les résultats :

a) Dissous par l'acide étendu bouillant; *b*) par l'alcali; et *c*) résidu.

	(*a*)	(*b*)	(*c*)
Seigle (graines).....	52,12	26,48	21,40
Foin de prairie.....	28,30	21,85	49,85
Foin de trèfle.....	19,47	26,17	54,36

Composition élémentaire des substances.

	(*a*)			(*b*)			(*c*)		
	C	H	O	C	H	O	C	H	O
Seigle.....	47,6	6,03	46,36	55,12	7,68	37,23	55,11	7,58	37,03
Foin de prairie.	50,12	7,08	42,80	56,42	6,49	37,09	46,38	6,36	47,26
— de trèfle..	42,99	6,44	50,57	51,12	6,85	42,53	49,08	6,63	44,29

Les résultats précédents sont calculés après déduction des composés azotés (albuminoïdes et des cendres). D'après le % élevé de carbone des constituants dissous, il est évident que les lignocelluloses sont attaquées.

En vue d'une critique plus directe de la digestibilité supposée des « matières extractibles non azotées », les auteurs ont étudié les farines des céréales. L'amidon fut étudié par le procédé de l'extrait de malt et les matières extractibles non azotées par la méthode de Weende; les résultats obtenus sont :

	(*a*)	(*b*)	(*c*)
Amidon.....	62,48	42,02	26,61
Matières extractibles non azotées.....	70,38	64,08	66,50

Ces échantillons furent choisis d'après leurs valeurs nutritives de *a* à *c*, valeurs correspondant approximativement aux proportions d'amidon trouvées, mais en désaccord complet avec les nombres trouvés pour les matières extractibles ne renfermant pas d'azote.

Pour élever davantage le même point, les auteurs citent les analyses suivantes plus complètes, de farines (Brunner, *Landw. Ug. Westfal*, 1877, p. 19).

	(*a*)	(*b*)	(*c*)
Matières protéiques.....	15,56	15,89	17,35
Graisse.....	2,53	2,74	5,63
Matières extractibles non azotées.	65,87	65,23	65.28
Fibre brute.....	8,33	9,17	6,84
Cendres	7,71	6,97	4,90
Amidon, titré directement par la méthode au malt.....	27,93	30,4	53,63

Il est encore évident que les matières extractibles non azotées ne permettent pas de mesurer la valeur nutritive; mais, d'autre part, la méthode devient plus complète si l'on détermine l'amidon directement.

Enfin, les auteurs ont terminé leurs recherches en basant leurs observations sur des matières alimentaires privées de graisses par une extraction à l'alcool-éther et débarrassées d'amidon par une digestion avec un extrait de malt à 50-60°. Le résidu, qu'ils appellent « gründsubstanz », fut soumis à la methode d'hydrolyse de Weende; et en déterminant la composition élémentaire des résidus on a pu déduire la composition des constituants dissous.

On a étudié trois échantillons de farines de son de froment (recoupes) et deux de farine de riz. Les substances analysées, c'est-à-dire les résidus des traitements décrits précédemment, possèdent les compositions suivantes :

	Sons.			Farine de riz.	
	(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*d*)	(*e*)
C.....	51,82	50,38	48,32	51,3	39,2
H.....	7,00	6,34	6,38	7,09	5,12
N.....	3,17	2,74	0,84	5,14	0,58
O.....	37,22	39,81	43,37	32,17	34,82
Cendres.....	0,79	0,73	1,09	4,30	20,28

ou, calculé en composés C, H, O seulement :

	(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*d*)	(*e*)
C.....	52,06	50,28	48,69	53,92	48,34
H.....	7,07	6,37	6,42	7,63	6,38
O.....	40,87	43,35	44,89	38,47	45,28

a) Les résultats qui suivent ont été obtenus par le premier traitement: ébullition dans H^2SO^4 à 1,25 %, et se rapportent aux % et à l'analyse élémentaire des composés non azotés dissous :

		(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*d*)	(*e*)
Proportion dissoute..		43,07	49,62	52,15	20,72	8,84
Composition élémentaire.	C.....	48,96	47,03	49,17	50,26	40,40
	H....	6,34	5,46	6,48	7,46	8,78
	O.....	44,70	47,51	44,35	42,28	50,81

b) Et par ébullition subséquente avec la potasse diluée :

		(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*d*)	(*e*)
Proportion dissoute..		20,14	12,75	23,44	20,55	20,57
Composition élémentaire.	C.....	57,17	57,63	50,83	57,62	53,44
	H.....	7,65	7,02	5,62	7,31	6,67
	O.....	35,18	35,35	43,55	35,07	39,6)

On peut remarquer que les albuminoïdes sont presque totalement déplacés par ces traitements, comme il résulte des déterminations de N dans le résidu de fibre brute, qui sont :

N.....	0,17	0,00	0,00	0,42	0,37

Les conclusions à tirer de ces résultats sont que les constituants dissous possèdent un % de carbone relativement élevé, et ils sont constitués en majeure partie par les lignocelluloses de la substance brute et par conséquent le résidu de la fibre brute est un facteur purement empirique et de fait de valeur arbitraire.

Ce sujet a aussi été traité par A. Müntz, dans une brochure intitulée *Recherches sur l'alimentation et sur la production du travail* (*Ann. agron.*, 1877-78, n° 2). Elle comprend une recherche très minutieuse sur le travail musculaire du cheval et sa relation avec la nourriture consommée. Cette recherche comprend, comme une base nécessaire, la détermination de la valeur nutritive des différentes plantes fourragères typiques, et les conclusions de l'auteur sur ce qui concerne les constituants cellulosiques de ces aliments sont remarquables. Après avoir montré que toutes ces matières alimentaires contiennent des *celluloses* faciles à hydrolyser par les acides en « glucoses » — prévoyant ainsi les études subséquentes sur les celluloses de la classe C, — l'auteur s'exprime de la façon suivante en parlant des pailles des céréales :

« L'exemple le plus frappant de cet effet nous est offert par la paille dans laquelle le microscope ne nous fait découvrir aucune trace d'amidon et dans laquelle pourtant on dose, d'après les méthodes ci-dessus indiquées, 20 % d'amidon. »

La méthode consistait à hydrolyser avec de l'acide sulfurique dilué (2 % H^2SO^4) à 108°, et à titrer en

Digitized by Google

solution alcaline avec la liqueur de Fehling comme dans les dosages de glucose. On peut admettre que ces celluloses facilement hydrolysées sont digérées par l'organisme animal et possèdent une valeur égale à celle de l'amidon. Cependant, dans le cas de plantes fourragères amylacées, l'auteur fait un dosage séparé pour déterminer l'amidon et choisit le procédé de conversion diastasique. Dans les analyses de la *fibre brute* (appelée dans l'ouvrage original « cellulose brute »), on a adopté la méthode des digestions à 108° avec de l'acide sulfurique (2 % H^2SO^4) suivies de digestions alcalines (5 % KOH). Les proportions et les compositions des résidus de ces traitements sont données dans la table suivante :

		Avoine.	Fèves.	Son.	Foin.	Paille.
Rendement %.....		12,42	8,61	6,38	29,83	39,77
Composition élémentaire.	C.....	45,55	45,00	49,93	48,05	47,62
	H.....	6,28	6,48	6,99	6,36	6,45
	O.....	48,17	48,52	43,08	45,59	46,03

Le % de C élevé se rapportant au groupe *ligniné* restant combiné avec la cellulose. La proportion d'azote renfermée dans ces résidus qui résistent au traitement est de 0,2 à 0,3 % — que l'on a négligé dans les calculs. — En critiquant le procédé, l'auteur déclare que sa valeur est purement statistique et approchée, même comme mesure des constituants non digestibles; et sans valeur, sinon tout à fait erronée, comme dosage de la cellulose.

Ayant trouvé en effet que 20-25 % de la substance des pailles s'attaquent par l'hydrolyse acide de la même manière que l'amidon, et comme le constituant ainsi attaqué semble posséder la nature de la cellulose, la méthode suivante a été proposée pour doser la *cellulose réelle* :

La substance (paille) est digérée pendant quelques heures avec de l'acide chlorhydrique dilué (7 % HCl); après lavage, on traite par de l'ammoniaque concentrée jusqu'à ce que toutes les matières solubles dans ce réactif aient été enlevées ; on traite ensuite par une solution cuproammonique. Quand l'action de cette solution est terminée, on précipite la cellulose dissoute par l'addition d'acide acétique en léger excès, on lave, sèche et pèse. Les résultats suivants furent obtenus :

Procédé n° 1.

Cellulose dosée avec la solution cuproammonique.....	49,44

Procédé n° 2.

Cellulose dissoute dans le procédé de dosage de la fibre brute.....	21,99
Cellulose présente dans la fibre brute (39,77), calculée d'après sa composition (1).....	26,54
Total.....	48,53

La concordance de ces nombres est peut-être trompeuse, puisque les lignocelluloses sont attaquées par la solution cuproammonique.

Les erreurs de ces deux procédés se compensant réciproquement, l'auteur arrive à une détermination de cellulose se rapprochant de celle que donnent les méthodes actuelles.

En s'occupant du groupe de *substances indéterminées*, c'est-à-dire des résidus de constituants non déterminés par les méthodes courantes d'analyse, l'auteur arrive à des conclusions analogues à celles que nous venons d'indiquer. Par la méthode statistique, il trouve pour ce complexe des plantes fourragères types la composition suivante :

	Avoine.	Maïs.	Fèves.	Son.	Foin.	Paille.
C.....	46,8	45,5	44,1	45,6	51,3	47,7
H.....	6,2	6,5	6,2	6,3	6,2	6,1
O.....	47,0	40,0	49,7	48,1	42,4	46,2

nombres qui indiquent des variations considérables de composition et par suite de valeur nutritive.

La méthode élaborée par l'auteur pour l'analyse immédiate effectue certainement une décomposition plus complète de ce groupe hétérogène; et les moyens proposés pour diminuer les erreurs des méthodes acceptées sont dignes d'attention.

La description détaillée de la méthode nous mènerait trop loin de l'objet de cette discussion; les résultats complets de l'analyse de la paille qui se trouvent dans le tableau suivant en donneront une idée suffisante.

	P. 100 des constituants	Proportion des constituants élémentaires.			
		C	H	O	N
Cellulose hydrolysable (équivalent en amidon).....	21,99	9,77	1,36	10,86	»
Glucose.....	0,34	0,14	0,02	0,18	»
Matières grasses.....	1,26	0,97	0,15	0,14	»
Cellulose brute (fibre brute).	39,77	18,96	2,53	18,28	»
Acide pectique.....	0,89	0,37	0,04	0,48	»
Albuminoïdes.....	3,95	2,12	0,28	0,92	0,63
Somme des constituants élémentaires.....	»	32,23	4,38	30,86	0,63
Total, d'après l'analyse élémentaire, de la paille originale.....	»	48,27	6,35	44,75	0,63
Différences = constituants élément. des substances indéterminées (31,80 %).	»	15,94	1,97	13,89	0,00
D'où l'on déduit la composition élémentaire en p. 100 des constituants non déterminés.....	»	50,13 %	6,19 %	43,68 %	»

Avec l'aide de méthodes d'introduction plus récente (voy. dans la suite), le groupe des constituants indéterminés peut se décomposer plus complètement; et ces méthodes forment avec les précédentes un plan suffisamment complet pour toutes les exigences des recherches agronomiques et physiologiques.

Nous avons accordé quelque place à l'exposition de ces résultats, non seulement à cause de l'importance du sujet, mais encore pour donner un exemple de la méthode statistique à laquelle les recherches chimico-physiologiques ont été longtemps limitées. Les derniers travaux sur la chimie des hydrates de carbone plus complexes ont ouvert une voie pour la recherche directe de la valeur nutritive du groupe de constituants réunis autrefois sous la dénomination de matières extractives non azotées. Le sujet est d'un grand intérêt et comprend d'importantes questions agronomiques et physiologiques; les méthodes qui permettent de l'étudier sont pour la plupart purement chimiques et sont décrites avec plus ou moins de détails dans le courant de ce traité.

Nous venons d'étudier les types principaux de lignification des plantes et tissus de croissances annuelles : il reste à nous occuper des lignocelluloses des tiges vivaces.

3° **Bois et tissus ligneux.** — La tige d'une plante vivace exogène est un complexe d'élé-

(1) C'est-à-dire comme un mélange de cellulose et de lignone.

Digitized by Google

ments de structure, de formes et de fonctions variées. Parmi ceux-ci, nous pouvons distinguer trois groupes : 1° vaisseaux ; 2° cellules de bois proprement dit, et 3° tissu médullaire. Quand ils sont réunis ensemble pour former le tissu ligneux permanent, ces groupes ne semblent pas se distinguer chimiquement ; ils subissent tous une lignification, sont caractérisés par les mêmes réactions, et, bien qu'on ait prétendu qu'ils résistent différemment à l'action des agents destructeurs, la variation n'a pas été rapportée d'une façon satisfaisante à des différences fondamentales de composition. Ces points sont bien discutés par Sachsse dans sa *Chemie u. Physiologie d. Farbstoffe, Kohlenhydrate u. Proteinsubstanzen* (Leipzig, 1877), et nous empruntons un résumé succinct à son exposé du sujet.

Les *vaisseaux* sont en général plus résistants à l'action des acides concentrés non oxydants (HCl, H^2SO^4). C'est ce que l'on remarque surtout dans les premières phases de la croissance. Ainsi des sections de racines charnues (*Daucus carota*), traitées alternativement avec de la potasse diluée et de l'acide chlorhydrique concentré (digestion de 2-3 jours), se trouvent désagrégées par ce traitement, le tissu cellulaire ayant complètement disparu ; les vaisseaux survivent, cependant, et se trouvent isolés de la matière cellulaire avec laquelle ils faisaient corps. Cependant, les tissus plus âgés ne permettent plus d'observer cette différence : les trois groupes des éléments de structure sont alors également attaqués par des traitements purement hydrolytiques, même si l'on varie les conditions et les réactifs.

On observe des résultats analogues avec les oxydants. Ainsi une solution d'acide chromique (20 %) attaque le tissu parenchyme des jeunes pousses bien plus rapidement que les vaisseaux ; et en réglant soigneusement ce traitement on peut isoler ceux-ci d'une façon plus ou moins parfaite. Dans les bois, ce réactif semble attaquer les vaisseaux plus rapidement que les cellules ligneuses et le tissu médullaire ; mais la différence d'action n'est pas suffisante pour permettre d'isoler l'un ou l'autre de ces groupes.

Le réactif de Schultze (HNO^3 et $KClO^3$) attaque aussi les différents groupes plus ou moins uniformément, les variations notées semblent surtout dépendre de l'âge et de l'espèce des bois ; ainsi l'aubier est plus résistant que le cœur et les bois tendres résistent aussi mieux que les bois durs.

En considérant ces résultats, l'on verra que les méthodes de classification de Frémy ne reposent pas sur des bases bien sûres. La base de la classification est la décomposition de la substance par des traitements successifs avec HCl (dilué et conc.), $H^2SO^4.H^2O$, solution cuproammonique, hydrates alcalins, etc. Ainsi les composés suivants ont été isolés et définis comme suit : cellulose, paracellulose (solubles dans le cuproammonium après traitement avec les acides), métacellulose (insoluble dans le cuproammonium) et vasculose (Frémy, *Compt. Rend.*, **48**, 862 ; Urbain, *Ann. agron.*, **8**, 529). Cette classification, sévèrement critiquée par Kabsch (Pringsheim, *Jahrb. f. Wiss. Bot.*, **3**, 357), a été complètement rejetée par Sachsse (*loc. cit*)., Hugo Müller (*Pflanzenfazer*, p. 7) et d'autres autorités, et il est inutile de rien ajouter aux critiques de ces auteurs.

On compte de nombreuses tentatives pour décomposer les bois en produits immédiats, mais la plupart des auteurs ont conclu de leurs recherches : 1° que le tissu fondamental des bois — c'est-à-dire les bois débarrassés des produits accidentels comme les tannins, les matières colorantes et les résines, etc., — se compose de substances que l'on ne peut dédoubler par les traitements hydrolytiques en composés immédiats ; 2° que le tissu fondamental des bois présente une uniformité frappante dans sa composition, malgré la structure complexe ; et cette uniformité embrasse non seulement les individus d'une espèce, mais s'étend à tous les produits.

Il faut mentionner ici une *propriété générale des bois* et des lignocelluloses découverte et étudiée par C. Wurster, et qui consiste à fixer l'oxygène atmosphérique sous la forme d'un *peroxyde* donnant les réactions de l'*eau oxygénée*. Une de ces réactions est l'oxydation des dérivés méthylés de la paraphénylène diamine en matières colorantes rouges — et cette réaction est aussi généralement caractéristique des bois. Wurster a même utilisé cette réaction pour établir une analyse quantitative approchée de la proportion de « pâte de bois mécanique » contenue dans les papiers. Le réactif en question est incorporé en proportion déterminée à un papier de cellulose pure qui sert comme « papier réactif » ; le papier à essayer est mouillé avec de l'eau, et le papier réactif est pressé contre la portion humide. L'intensité de la coloration est comparée avec des échantillons de papier coloré formant une échelle ; les effets oxydants qui produisent la couleur pouvant aussi s'exprimer en termes de solution normale d'iode. Le % de bois dans le papier correspond à l'intensité de la couleur produite sur le papier réactif.

Les recherches de Wurster, qui s'étendent à un grand nombre de produits organiques et sont d'un intérêt physiologique considérable, se trouvent dans *Ber.* 1887, **20**, 808 (*Quantitative Bestimmung des Holzschliffes im Papier*) et aussi p. 256, 263, 1030, 2631, 2934. La réaction dans le cas des bois semble correspondre à la constitution quinonique de groupes caractéristiques (hexéniques).

Composition empirique (analyse élémentaire) des bois. — On a considéré pendant longtemps la composition uniforme des bois comme établie après les analyses de Chevandier (*Ann. Chim. Phys.* [3], **10**, 129), que l'on cite encore dans tous les manuels et que nous allons reproduire :

	Hêtre.	Chêne.	Bouleau.	Peuplier.	Saule.
Carbone.....	49,89	50,64	50,61	50,31	51,75
Hydrogène...	6,07	6,03	6,23	6,32	6,19
Oxygène.....	43,11	42,05	42,04	42,39	41,08
Azote.....	0,93	1,28	1,12	0,98	0,98

Digitized by Google

Gottlieb a aussi fait une série de déterminations (*J. Pr. Chem.* [2], **28**, 385). Elles comprennent les analyses élémentaires des bois et les équivalents calorifiques en unités de chaleur pour 1 gramme de bois brûlé.

INORGANIQUE		ORGANIQUE			ÉQUIVALENT CALORIFIQUE. Unités de chaleur pour 1 gramme.
Bois.	Cendres	C	H	N	
Chêne.....	0,37	50,16	6,03	»	4,620
Frêne.....	0,57	49,18	6.27	»	4,711
Charme.....	0,50	48,99	6,20	»	4,728
Hêtre.....	0,57	49,06	6,11	0,09	4,770
Bouleau.....	0,29	48,88	6,06	0,10	4,771
Sapin.....	0,28	50,36	5,92	0,05	5,035
Pin.....	0,37	50,31	6,20	0,04	5,085

Ces résultats ont été étendus par G.-W. Hawes (*Amer. J. Sc.* [3], **7**, 585) aux tissus ligneux des Acrogènes — c'est-à-dire : *Lycopodium*, *Equisetum*, *Aspidium*, etc. — et il conclut de ses recherches que l'on obtient avec ces derniers les mêmes relations générales qu'avec les arbres de forêt qui précèdent.

ANALYSE IMMÉDIATE. — Un grand nombre de bois sont caractérisés par des constituants spéciaux provenant généralement de sécrétions. Nous occuper de ces composés serait sortir du cadre de cet ouvrage. Nous devons nous limiter aux tissus fondamentaux des bois, considérés comme des lignocelluloses. Hugo Müller donne les résultats d'analyse d'une série représentative (*Pflanzenfaser*, 150) dont les nombres les plus importants sont les % de cellulose isolée par la méthode au Br + Aq. Ses résultats sont compris dans la table suivante :

Bois.	Eau.	Cellulose.	Extrait aq.	Résine.	Non-cellulose
Bouleau.....	12,48	55,52	2,65	1,14	28,21
Hêtre.....	12,57	45,47	2,41	0,41	39,14
Buis.....	12,90	48,14	2,63	0,63	35,70
Ébène.....	9,40	29,99	9,99	2,54	48,08
Chêne.....	13,12	39,47	12,20	0,91	34,30
Aune.....	10,70	54,62	2,48	0,87	31,33
Lignum Vitæ.	10,88	32,22	6,06	15,63	35,21
Tilleul.....	10,10	53,09	3,56	3,93	29,33
Châtaignier..	12,03	52,64	5,41	1,10	28,82
Sapin.....	12,87	53,27	4,05	1,63	28,18
Acajou.....	12,39	49,07	9,91	1,02	27,61
Peuplier.....	12,10	62,77	2,88	1,37	20,88
Pin.....	13,87	56,99	1,26	0,97	26,91
Teck.....	11,05	43,12	3,93	3,74	38,16
Saule.....	11,66	55,72	2,65	1,23	28,74

On trouvera un exposé des applications de la méthode de Frémy pour l'analyse immédiate des bois dans les *Ann. agr.*, **9**, 529-547 (aussi dans *J. Chem. Soc.*, 1884, **46**, 860).

Ainsi, le bois du chêne est purifié par un traitement avec l'alcool-éther (perte de 4 %), puis ensuite avec l'eau et des solutions alcalines diluées (nouvelle perte de 10 %).

Le résidu ou lignocellulose est traité avec le cupro-ammonium pour déplacer la *cellulose*; le résidu est traité par HCl dilué à l'ébullition, puis de nouveau digéré avec le cupro-ammonium pour enlever la *paracellulose*, le résidu est la *vasculose*. Analysées de cette manière, les lignocelluloses du chêne et du peuplier donnent les résultats suivants :

	Cellulose.	Paracellulose.	Vasculose.
Chêne.....	27,05	42,90	30,05
Peuplier.....	34,10	45,95	19,95

Les résultats obtenus par cette méthode devraient être comparés avec ceux que donneraient les méthodes adoptées dans ce traité. On s'apercevra que les réactifs employés ne s'accordent pas avec les caractères *constitutionnels* des divers groupes composant les bois.

Schultze a étudié la décomposition des bois en cellulose (insol.) et non-cellulose (dérivé sol.) par le procédé de digestion avec l'acide nitrique dilué et $KClO^3$. La cellulose fut dosée, puis analysée; le tableau suivant montre les résultats :

Bois.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DE LA CELLULOSE ISOLÉE		COMPOSITION IMMÉDIATE DU BOIS	
	C	H	Cellulose (dosée).	Non-cellulose (diff.)
Hêtre.....	47,71	6,05	48,41	51,59
Chêne.....	44,51	6,00	45,87	54,13
Aune.....	43,96	5,95	47,97	52,03
Acacia.....	44,29	6,09	52,94	47,06
.....	44,54	6,01	58,11	41,89

Considérant ces résultats par la méthode statistique, en choisissant comme base de comparaison la composition empirique des bois, Schultze adopte la formule $C^{19}H^{24}O^{10}$ ($C = 55,3$ %) comme représentant approximativement la composition de la non-cellulose ou lignone complexe. — Cette formule est très voisine de celle que nous avons adoptée pour le lignone de la lignocellulose type.

N. Schuppe a aussi étudié la composition des tissus ligneux à peu près dans la même direction et ses résultats sont semblables (*Pharm. Journ.* [3], **14**, 52). Il arrive à la formule $C^{19}H^{18}O^8$ pour le lignone complexe et à l'expression $5\,C^6H^{10}O^5 . C^{19}H^{18}O^8$ comme représentant la composition moyenne des tissus ligneux.

D'après ce qui précède, il est évident que la constitution du tissu ligneux est semblable à celle de la lignocellulose type, la principale différence étant un % plus élevé de carbone (proportion plus grande de lignone) et une quantité inférieure de cellulose.

Nous n'avons pas encore essayé de relier le procédé de lignification avec les produits — c'est-à-dire les lignocelluloses — et le moment est venu de proposer une théorie générale de ce procédé.

Il y a déjà quelques années, Sachsse a définitivement exposé cette vue que les lignocelluloses sont des produits de métabolisme de la cellulose.

Comparant la cellulose $C^{18}H^{30}O^{15}$ avec le lignone, calculé sur une formule en C^{18}, c'est-à-dire $C^{18}H^{24}O^{10}$, ce dernier peut se former par déshydratation ($-3H^2O$) et désoxydation ($-O^2$) de la cellulose. Sachsse préfère formuler le procédé de la manière hypothétique suivante (*Farbstoffe*, p. 146) :

$$\underset{\text{Cellulose.}}{C^{24}H^{40}O^{20}} - C^6H^6O^6 - 5H^2O = \underset{\text{Lignone.}}{C^{18}H^{24}O^{10}}.$$

Digitized by Google

le complexe inconnu $C^6H^6O^5$ subissant une transformation plus avancée, soit en CO^2, soit une condensation en produits aromatiques (tannins). Cette vue se base entièrement sur l'évidence physiologique, le procédé chimique n'étant qu'une hypothèse pure et simple. Cependant nous sommes aujourd'hui en état de donner une base chimique plus compatible et plus solide.

1° Les celluloses isolées des lignocelluloses sont des oxycelluloses — c'est-à-dire contiennent des groupes fournissant du furfural. L'oxydation des celluloses dérange l'équilibre moléculaire; les produits oxydés sont relativement instables et se condensent facilement en dérivés à chaîne fermée. Les celluloses contiennent aussi, dans certains cas, des groupes méthoxyls.

2° La non-cellulose renferme, à côté de noyaux hexéniques et de groupes méthoxyls, un dérivé de cellulose condensée caractéristique. Nous ne pouvons arriver à ce groupe que par des moyens indirects. Une revue soignée des faits montre cependant que la cellulose d'une part et les dérivés cyclocétohexéniques d'autre part, considérés comme termes extrêmes, sont liés par un produit ou groupe de produits intermédiaires, que l'on peut transformer : *a*) en dérivés cellulosiques; *b*) en produits acides à poids moléculaire faible, principalement en acide acétique ; *c*) en composés à chaînes fermées dont le furfural est le plus important.

Il est impossible de tracer une ligne de séparation entre ces groupes principaux : le constituant intermédiaire reste dans quelques réactions (comme la chloruration) uni aux groupes cyclohexéniques; dans d'autres il se change en cellulose et se trouve ainsi isolé (oxydation ménagée par CrO^3); dans d'autres, enfin, il est détruit et la décomposition a lieu aux dépens de la cellulose. Ces considérations sont plus longuement exposées dans un article par les auteurs, *Celluloses*, *Oxycelluloses*, *Lignocelluloses* (*Berl. Ber.*, 1893, 2520).

3° Si l'on considère la lignification comme un procédé de modification continue de la cellulose et les bois comme représentant la limite extrême de ce procédé, celui-ci devrait être accompagné de la formation de lignone aux dépens de la cellulose ; c'est ce qui a lieu en effet. Les lignocelluloses contiennent, la première année de croissance, 70-80 °/₀ de cellulose; et les bois seulement 50-60 °/₀.

4° Les bois renferment souvent des produits aromatiques de constitution certaine et définie. Nous avons donné quelques faits à l'appui de cette vue que les tannins du cœur des bois sont des produits directs de la transformation des lignocelluloses des tissus. Nous verrons bientôt que des produits aromatiques se forment en grande quantité dans le procédé de distillation destructive des bois ; certains des plus caractéristiques sont des dérivés du pyrogallol. Nous avons aussi vu que l'origine de l'acide hippurique des herbivores est attribuée aux lignocelluloses des plantes fourragères. Donc, il est établi, d'une façon générale, que les lignocelluloses se relient d'une part avec les celluloses et d'autre part avec les dérivés du benzène par une série de produits intermédiaires ; et dans l'état actuel de nos connaissances il n'est pas difficile d'expliquer ces relations de genèse.

5° Cependant, l'évidence la plus convaincante est fournie par la revue générale des constantes numériques des lignocelluloses. Nous avons déjà fait allusion à l'uniformité générale de composition des bois ; aussi, pour notre objet actuel, nous choisissons un bois typique (le hêtre), pour comparer ses constantes principales avec celles de la lignocellulose annuelle typique — c'est-à-dire le jute.

	Composition élémentaire		Composition immédiate		Réactions quantitatives de la non-cellulose		
	Carbone.	Hydrogène.	Cellulose.	Non-cellulose.	Méthoxyl.	Furfurol.	Cl se combin.
Jute.....	46,5	»	75	25	4,0	8,2	8,0
Hêtre ...	49,1	»	35	45	6,2	12,8	12,0

Il est nécessaire d'indiquer la cause d'une différence entre les nombres obtenus pour le hêtre et ceux que l'on trouve (voy. dans la suite) après un traitement alcalin : ce dernier déplace un composé formé de pentosane, de résidu acétique et de constituants cétohexéniques, et le résidu obtenu a une composition voisine de la lignocellulose du jute; tandis que, ce composé déplacé, la proportion de groupes hexéniques qui réagissent avec le chlore est plus élevée, d'où un nombre plus élevé pour le chlore combiné.

Il n'est pas nécessaire de s'étendre sur les relations de ces nombres. La théorie de lignification de Sachsse, il faut le rappeler, n'avait que des bases purement physiologiques et ne pouvait s'appuyer que sur les quelques déterminations empiriques dont l'on disposait alors. Aujourd'hui que nous apportons les résultats de déterminations quantitatives basées sur des propriétés constitutionnelles spécifiques, et comme celles-ci s'accordent avec cette théorie, nous devons la considérer comme une généralisation se rapportant au procédé constructif du monde organique. La théorie, exprimée en peu de mots et sous son acception la plus large, est que le procédé de lignification consiste en une série de modifications progressives et intrinsèques d'un tissu cellulosique ou oxycellulosique, les produits de modification restant associés avec les résidus de la substance parente à l'état de combinaison ou de mélange intime, les produits finaux de métabolisme (produits aromatiques, pentosanes, etc.) étant sécrétés et ne prenant plus aucune part dans les procédés organiques du tissu.

Nous passons maintenant de ces déductions générales sur la constitution des bois à la con-

Digitized by Google

sidération de résultats d'études spéciales : *a*) de constituants particuliers ou des réactions des bois comme une classe ; *b*) de bois particuliers.

a) Grâce aux progrès des méthodes analytiques, l'on peut aujourd'hui déterminer avec précision les constituants caractéristiques des bois. On a fait de nombreux dosages de furfurol et de méthoxyl dont les résultats sont intéressants d'un côté par leur uniformité, d'un autre côté par les variations progressives pendant la lignification. (*A suivre.*)

LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

Par M. O. PIEQUET.

CINQUIÈME PARTIE

TEINTURE DU COTON.

Le premier ouvrage français spécialement consacré à la teinture du coton est celui de Le Pileur d'Apligny, qui date de la seconde moitié du XVIIIe siècle. Nous en avons sous les yeux deux éditions : l'une de 1776, l'autre de 1806. La première édition avait pour but de faire pour le coton ce que Hellot avait fait pour la laine et Macquer pour la soie : « L'art de la teinture, dit Le Pileur d'Apligny, est peut-être celui qui dépend le plus de la physique et de la chimie, et le plus éloigné de la perfection. Son influence sur le produit de nos manufactures est trop sensible pour que je m'arrête à prouver combien il est utile et important d'en étendre les progrès. »

Si l'ouvrage de Hellot, que nos lecteurs ont pu juger par les extraits que nous en avons donnés, a pu rendre de réels services à l'industrie, nous doutons qu'il en ait été ainsi de celui de Le Pileur d'Apligny. Nous avons dit, au début de cette étude, quelles restrictions injustifiables l'auteur apportait à la description des procédés qui pouvaient intéresser ses contemporains ; par contre, il ne se prive pas de donner des recettes puisées un peu partout, même dans le *Teinturier parfait*, ou dans d'autres traités du même genre. Il semble que les trente années qui séparent la seconde édition de la première auraient pu permettre à l'auteur de « revoir, corriger et augmenter » son travail primitif ; ce n'est que dans le titre qu'il a réalisé ces modifications, tout au moins en ce qui concerne la teinture.

Nous donnerons cependant quelques extraits de Le Pileur d'Apligny chaque fois que les procédés qu'il indique nous paraîtront provenir de source sérieuse, ce qui est loin d'être la règle. Il est d'ailleurs à remarquer que, malgré le nombre considérable d'ouvrages de teinture publiés à partir de la fin du XVIIIe siècle, on n'y trouve guère de procédés originaux ; ceux qui présentent un intérêt particulier, comme par exemple la teinture en rouge d'Andrinople, sont souvent reproduits en termes identiques dans la plupart de ces ouvrages ; ceux où l'on ne trouve pas d'indications bibliographiques peuvent passer pour les vrais auteurs, jusqu'à preuve du contraire. Nous avons essayé, autant que possible, de remonter à la source réelle des procédés que nous reproduisons.

Nous étudierons la teinture du coton dans l'ordre suivant :

Rouges et roses.
Bleus.
Noirs,
Violets.
Verts.
Marrons.
Couleurs diverses.

Rouges et roses sur coton. — Les rouges sur coton s'obtenaient principalement au moyen du bois de Brésil et de la garance. Le rouge dit *de Heidelberg* se préparait de la façon suivante, vers le milieu du XVIIe siècle :

« Pour huit livres pesant de fil, on prend trois quarterons d'alun, deux livres et demie de Brésil, près de trois onces de terra merita (curcuma). On fait avec ces drogues le bain à l'ordinaire, puis on y passe le fil, et la nuance en est très belle. Il faut, pour bien faire, laisser le fil dans l'alun pendant quatre heures et même davantage, en prenant soin de le remuer de temps en temps.

« Ce secret a été éprouvé à Heidelberg le 1er janvier 1657 ; celui qui nous le donne en a fait aussi l'essai, et on doit l'en croire, d'autant plus qu'il était lui-même un des plus habiles teinturiers de son temps. »

Nous avons à peine besoin de dire que cette recette et ses commentaires proviennent du *Teinturier parfait*, que l'on peut se permettre de citer vu le peu d'importance du sujet.

Le rouge à la garance, avant l'introduction en France du rouge turc ou rouge d'Andrinople, se teignait comme suit, d'après Le Pileur d'Apligny (1) :

« *Teinture fixe et très solide, sur fil, en rouge plein et brillant.* — Dans vingt livres d'eau de rivière ou de pluie, vous mettrez une livre de noix de galle blanche en poudre ; après deux à trois heures de repos, vous y tremperez les fils que vous vous proposerez de teindre en rouge ; mais il faut que ces fils soient blancs, et, par le lavage, entièrement dépouillés de lessive ou de chaux : vous les laissez tremper dans l'eau

(1) Le Pileur d'Apligny, *L'art de la teinture*, p. 334. Paris, 1806.

Digitized by Google

engallée pendant dix à douze heures, les remuant et les frottant de temps en temps, pour être assuré que ladite eau les a pénétrés dans toutes leurs parties; retirez-les au bout de ce temps, pressez-les, et faites-les sécher; quand ils seront parfaitement secs, trempez-les dans le mordant suivant :

« *Mordant.* — Dans chaque livre d'eau que vous jugerez être nécessaire pour bien humecter le fil que vous aurez engallé, vous mettrez une once d'alun, demi-once de pierre-de-vin (tartre), deux gros ou le quart d'une once de soude d'Alicante, deux gros d'arsenic rouge, et un gros de sel de Saturne; palliez bien le tout, il s'élèvera une fermentation assez forte, qui durera assez longtemps: lorsqu'elle aura entièrement cessé, vous pallierez de nouveau; et lorsque vous jugerez que les sels peuvent être certainement dissous, vous passerez ce mordant par un linge, pour en séparer la cendre de la soude, qui noircirait votre fil; trempez-y alors vos fils engallés comme il est dit, et les y laissez pendant douze heures; retirez-les, et les exprimez bien; lavez-les en eau courante et faites-les légèrement sécher; trempez-les alors dans la teinture suivante :

« *Teinture rouge.* — Dans vingt livres d'eau de rivière, parfaitement claire et tiède, mettez huit onces de la plus belle garance grappe, la plus nouvelle et en poudre, que vous pourrez trouver, et après l'avoir palliée, trempez-y votre fil préparé par l'engallage et le mordant précédent. Chauffez ce bain jusqu'au point de bouillir; entretenez-le dans cet état pendant une petite heure, en éventant votre fil au moins trois fois pendant ce temps; et avant de le retirer entièrement, faites bouillir le bain pendant deux à trois minutes seulement, ce temps suffit pour assurer la solidité de la teinture; le plus le ternirait, ce qu'il faut éviter; retirez-le du bain, plongez-le en eau froide, lavez-le et faites-le bien dégorger en eau courante; faites-le sécher, il sera en état de soutenir tous les débouillis, et toutes les épreuves possibles, sans perdre sensiblement de sa couleur. Je me suis même aperçu qu'ayant passé par le débouilli du savon, pendant vingt et même trente minutes, il avait acquis un lustre et un brillant singulier, qui le rendait d'un rouge gai. »

Le rouge ne devait pas en effet être de mauvaise qualité, quoique loin d'être comparable au rouge d'Andrinople; il est évident que l'arsenic rouge et le tartre pouvaient se supprimer sans le moindre inconvénient : le mordant se réduisait alors à un acétate d'alumine incomplètement transformé, qui se fixait en grande partie sur le coton engallé.

L'écarlate, obtenu sur bain au moyen de la cochenille et de la composition d'étain, ne réussit pas sur soie, et encore moins sur coton; Macquer fit des essais nombreux et parvint à obtenir une couleur belle et solide sur soie, en mordançant avant la teinture de manière à former la laque dans la fibre au lieu de la laisser se former dans le bain. En opérant d'une façon analogue, Le Pileur dit être parvenu à teindre le coton en beau rouge écarlate, « qui soutient les épreuves acides et alcalines, sans altération sensible ». Nous ne donnerons pas tout au long les descriptions de ses expériences, mais nous croyons intéressant de les résumer.

1° Le coton était trempé dans une dissolution d'étain coupée d'eau, exprimé et lavé à fond, puis teint en garance sans bouillir. La teinture rose clair obtenue, soumise à l'action du savon, ne résistait pas et se transformait en lilas très sale et très terne;

2° Le coton trempé à l'eau était mis pendant huit heures dans le mordant suivant : par chaque pinte d'eau de rivière, deux onces d'alun, une demi-once de soude d'Alicante, un gros de sel de Saturne, et deux d'arsenic rouge. Au bout de huit jours (Le Pileur dit plus haut huit heures), le coton bien lavé était teint en garance, puis savonné deux fois. La première fois il perdait beaucoup; la seconde épreuve le dégradait moins, mais la lessive le décolorait à peu près complètement;

3° Le coton, traité comme au n° 2 jusqu'à la sortie du mordant, était lavé et trempé en dissolution d'étain, lavé et exprimé, puis teint en garance. Débouilli ensuite au savon pendant dix minutes, lavé et séché, il était aussi vif et aussi beau que le rouge d'Andrinople. Un second savon de vingt minutes n'altérait pas le rouge, mais la lessive le transformait en pourpre foncé;

4° Le coton, engallé à raison d'une demi-once de galle blanche par livre, puis lavé, était plongé dans la dissolution d'étain, tordu, lavé à fond, puis teint en garance, lavé et séché. Ce rouge perdait moins que les précédents à la lessive; il devenait seulement plus terne.

La cinquième expérience, dit le Pileur, « m'a tellement réussi qu'elle ne laisse plus rien à désirer, ni pour la vivacité, ni pour la solidité de la couleur, à quelque épreuve qu'on puisse la soumettre »;

5° Après avoir engallé le coton, on le mordançait comme au n° 2, puis on le passait en dissolution d'étain, en prenant soin de laver après chaque passage. On teignait ensuite en garance, et au bout d'une demi-heure on obtenait un rouge d'une extrême vivacité.

Le Pileur attache une importance considérable à la dissolution d'étain et à la préparation du bain de garance.

« *Dissolution d'étain.* — Prenez une livre d'esprit de nitre (acide nitrique) pur et fidèle, c'est-à-dire qui ne contienne aucun acide vitriolique (acide sulfurique); affaiblissez cet acide avec seize à dix-sept onces d'eau claire; dissolvez-y peu à peu une once de sel ammoniac bien pur, dans un grand matras, sur un feu de cendre fort doux; la dissolution étant faite, cet esprit de nitre quitte son nom, pour prendre celui d'eau

Digitized by Google

régale ou eau royale. M. Hellot ajoute à cette dissolution une demi-once de salpêtre très purifié; il prétend que ce salpêtre contribue à unir la couleur. Mais après expérience, j'ai trouvé très peu de différence; on peut donc s'en passer. Enfin, votre eau régale étant composée, vous y ferez dissoudre deux onces d'étain de Melac en chapeau (*ici une longue description de la manière de grenailler ou de laminer l'étain*). On jette l'étain par très petites parties dans l'eau régale, on bouche l'orifice du col du matras avec un cornet de papier fort, ou un bouchon de cristal légèrement posé, afin de contenir les vapeurs, qui, suivant Kunckel, contribuent beaucoup à la vivacité de la couleur.

« Quand ce premier étain est dissous, on en remet d'autre en même quantité, ce qu'on continue jusqu'à ce que tout l'étain soit dissous.

« Pour le *bain de garance*, on met dans un chaudron de l'eau de rivière claire, suivant la quantité de toile ou de coton que l'on se propose de teindre; lorsqu'elle est tiède, on y jette, par quinze livres d'eau, six onces de la plus belle garance grappe. Si l'on peut se procurer une garance qui s'appelle *lizari* ou *fouoy*, d'un nom arabe, six onces par livre de coton sont plus que suffisantes, parce qu'elle a des qualités bien supérieures à celle de Zélande, de Languedoc, etc. Le rouge qui en résulte est beaucoup plus vif et plus éclatant; au défaut, il est important de connaître la qualité de celle que vous voulez employer; car si elle n'est pas vraie grappe ou trop vieille, son résultat sera toujours un rouge terne, couleur de brique ou de sang de bœuf. Lorsqu'on met la garance dans l'eau tiède, on la broie avec les mains, puis on la pallie bien avant que d'y mettre le coton; on l'y laisse tremper pendant une heure, en lui donnant de temps en temps quelques évents, et observant surtout de ne pas laisser bouillir le bain, quoique sa chaleur en approche, car la couleur se ternirait. Si on veut une plus belle couleur, on y ajoute de la cochenille en poudre fine, à proportion du degré de beauté supérieur à celui de la simple garance qu'on veut avoir, ce qui se règle ordinairement sur le prix que l'on retire de la livre de coton teint. »

Les recherches de Le Pileur d'Apligny et de ses contemporains pour imiter le rouge d'Andrinople, dont les procédés de fabrication réels étaient imparfaitement connus, offrent en somme plus d'un point de ressemblance avec les procédés modernes de teinture à l'alizarine.

Chacun s'efforçait de trouver un rouge vif et solide; à Rouen notamment, des essais nombreux donnèrent des résultats variés, avant l'introduction d'ouvriers grecs qui installèrent à Darnétal la première teinture en rouge d'Andrinople.

Nous trouvons dans un fort intéressant ouvrage de M. Henri Wallon (1) l'histoire d'un sieur Duclos, maître passementier, « qui avait envoyé, le 25 février 1760, à l'Intendant un mémoire avec des échantillons joints à sa requête, se flattant d'avoir trouvé le « moyen de teindre « le cotton en rouge d'Andrinople beaucoup plus « beau que celuy que l'on tire de l'étranger, et « aussi beau que l'échantillon qui luy a été donné « pour modelle par M. Hellot, de l'Académie des « sciences, et concluant à ce que si M. l'Inten- « dant se portait à faire présent de ce secret à la « fabrique et au commerce, qui luy a occasionné « une depense de plus de quinze mil livres, il « seroit très content d'une pension viagère de « douze cents livres, reversible par moitié sur « la tête de son épouse, et d'une médaille. »

« L'intendant avait transmis la requête à la Chambre de commerce, qui répondit avec une bonhomie un peu moqueuse : « Que, dans le « cas où le sieur Duclos auroit bien reellement « le secret de teindre le cotton en bon rouge « façon d'Andrinople, et par grandes parties, la « possession de ce secret doit estre pour luy et « pour les siens l'objet d'une fortune bien plus « considérable qu'aucune récompense qu'on put « luy arbitrer; qu'au surplus il n'y a que le Con- « seil où est déposé le secret du procédé du bon « rouge qui soit en état de vérifier si le sieur « Duclos a réussi. »

Nous ne croyons pas que le susdit Duclos ait amassé une grande fortune par l'exploitation de son procédé; les prudents Normands de la chambre de commerce furent bien inspirés en déclinant ses offres.

Nous ne donnerons pas le procédé intermédiaire entre les rouges qui précèdent et le rouge d'Andrinople; on leur donnait deux garançages et un avivage; pour les distinguer du rouge turc, on leur donnait le nom de rouge de garance.

Le Pileur, dans ses deux éditions (1776 et 1806), donne mot pour mot la même description de la teinture en rouge d'Andrinople; nous la donnons ici avec les réserves formulées plus haut, et en faisant remarquer que la plupart des ouvrages de teinture postérieurs la reproduisent sans y rien changer.

« *Rouge d'Andrinople.* — Si l'on a cent livres de coton à teindre, on met dans un cuvier 150 livres de soude d'Alicante enfermées dans une toile assez claire. Ce cuvier doit être percé d'un trou dans sa partie inférieure, afin que l'on puisse en couler dans un autre cuvier que l'on place au-dessous. La soude étant dans le cuvier supérieur, on la couvre de trois cents pintes d'eau de rivière. L'eau passée du premier cuvier dans le second se reverse de nouveau sur la soude, jusqu'à ce qu'elle en ait tiré tous les sels. On fait l'épreuve de cette lessive avec de l'huile: si la lessive se blanchit constamment, et que l'huile se mêle bien avec elle, sans paraître se séparer à sa surface, c'est une marque qu'elle est suffisamment chargée de sels. On peut aussi en faire l'essai par le moyen d'un œuf frais. On

(1) H Wallon, *Jetons et médailles de la Chambre de commerce de Rouen*. Rouen, 1897, p. 62

Digitized by Google

verse de nouveau sur la soude contenue dans le cuvier supérieur trois cents autres pintes d'eau pour achever de tirer tous les sels de la soude. On fait ensuite deux autres lessives semblables, chacune avec la même quantité d'eau qu'on a employée pour la lessive de soude : savoir, d'un côté avec 150 livres de cendres de bois neuf, et de l'autre avec 75 livres de chaux vive. Ces trois eaux de lessive étant clarifiées, on place dans un cuvier les 100 livres de coton, et on les arrose avec les trois lessives par proportions égales. Lorsqu'il est bien imbibé de ces sels, on le met dans une chaudière pleine d'eau sans l'avoir exprimé des lessives, on le fait bouillir dans l'eau pendant trois heures, puis on le lave en eau courante. Cette opération s'appelle le *décruement*; lorsqu'elle est faite, on fait sécher le coton à l'air.

« On verse ensuite dans un cuvier une quantité des trois lessives ci-dessus mentionnées, par portions égales, de manière que le tout forme environ quatre cents pintes; on délaie bien avec une partie de cette lessive 25 livres de crottins de mouton, et de la liqueur des intestins, à l'aide d'un pilon en bois, et l'on passe le tout par un tamis de crin. Quand le mélange est bien fait, on y verse 12 livres et demie de bonne huile d'olive, qui forme dans l'instant une liqueur savonneuse. On passe le coton dans le bain, matteau par matteau, en le remuant à chaque fois, et avec les mêmes précautions que j'ai recommandées pour l'engallage des cotons destinés à être teints en rouge de garance. On laisse le coton pendant douze heures dans l'eau savonneuse, au bout desquelles on le retire, on le tord légèrement et on le fait sécher; on réitère cette opération jusqu'à trois fois. La liqueur qui coule du coton lorsqu'on le tord tombe dans la barque où les matteaux étaient couchés et se nomme *sickiou*; il faut la conserver, parce qu'elle sert ensuite à l'avivage.

« Lorsque le coton a passé trois fois dans cette première eau savonneuse, et qu'il est bien sec, on le passe trois autres fois dans une autre composition faite comme la première avec quatre cents pintes de lessive et 12 livres et demie d'huile; mais on n'ajoute pas à cette dernière de fiente de mouton: on réserve pareillement le restant de cette liqueur pour l'avivage. Lorsque le coton y a passé trois fois avec les mêmes précautions, et y a séjourné le même temps qu'on a dit ci-dessus, on le lave à la rivière avec soin pour le débarrasser de toute huile, sans quoi l'engallage ne pourrait y mordre. Le coton, après ce lavage, doit être aussi blanc que s'il avait été mis sur le pré.

« Lorsqu'il est sec, on précède à l'engallage, et ensuite à deux alunages successifs. La galle s'emploie pulvérisée à raison d'un quarteron par livre de coton; on met six onces d'alun par chaque livre de matières pour le premier alunage, et quatre onces pour le second; enfin on ajoute à l'eau d'alun un poids de lessive égal à celui de ce sel. Il faut encore observer qu'il est utile de mettre trois ou quatre jours d'intervalle entre chaque alunage, et qu'on n'y ajoute aucun autre sel altérant, tous les sels métalliques étant généralement contraires à la beauté de la couleur, lorsque le coton a été engallé, à cause de la propriété de la galle de précipiter les chaux métalliques en différentes couleurs plombées ou tannées, qui ternissent l'éclat du rouge.

« Quelques jours après le dernier alunage, on procède à la teinture en employant deux livres de lizary en poudre par chaque livre de coton : avant d'y mettre cette teinture, on verse dans le bain environ vingt livres de sang de mouton liquide ; on le bat bien dans ce bain, qu'on a soin d'écumer.

« Pour aviver la couleur de ce coton, on le passe dans une lessive de cendres de bois neuf où l'on a fait dissoudre cinq livres de savon blanc de Marseille: on fait tiédir la lessive avant d'y mettre le savon. On trempe les cent livres de coton teint dans ce mélange, et on l'y pétrit jusqu'à ce qu'il en soit bien pénétré. On met dans une autre chaudière six cents pintes d'eau; lorsqu'elle est tiède, on y plonge le coton, sans l'exprimer du mélange ci-dessus. On l'y fait bouillir de trois à six heures à très petit feu, le plus égal qu'il est possible, ayant soin de couvrir le bain, afin d'étouffer la vapeur de l'eau, qu'on ne laisse échapper que par un tuyau de roseau de cinq à six lignes de diamètre intérieur. On tire de temps en temps quelques loquettes de ce coton, pour voir s'il est suffisamment avivé; lorsqu'on le juge tel, on le retire, on le lave à fond, et le rouge est parfait.

« On peut encore aviver le coton de la manière qui suit : lorsqu'il a séché après le lavage qui a suivi la teinture, on le fait tremper pendant une heure dans le sickiou, et après l'avoir bien exprimé, on le fait encore sécher. Lorsqu'il est sec on fait fondre, pour les cent livres de coton, cinq livres de savon dans une quantité d'eau suffisante pour couvrir tout le coton. Quand cette eau de savon est tiède, on y met le coton, et lorsqu'il est bien imbibé, on le met dans une chaudière où l'on a mis six cents pintes d'eau. On fait bouillir le tout à très petit bouillon pendant quatre ou cinq heures, en tenant la chaudière couverte pour étouffer les vapeurs aqueuses. Cette seconde méthode rend le rouge beaucoup plus vif encore que le plus bel incarnat d'Andrinople. »

Les observations dont Le Pileur d'Apligny fait suivre la description de son procédé nous paraissent aussi intéressantes que le procédé lui-même.

« Le procédé que je viens de décrire est celui qu'on suit à Darnétal et en d'autres manufactures de France, d'après les instructions communiquées par un particulier qui avait vu pratiquer cette teinture en Turquie ; mais, soit qu'il n'ait pas bien vu, soit qu'il ait caché une partie du mystère, ou soit parce que la réussite de

Digitized by Google

l'opération dépend du concours des circonstances qui accompagnent les différents mélanges, peu de personnes sont parvenues jusqu'à présent à obtenir, en suivant exactement ce procédé, un rouge aussi solide et aussi beau que celui d'Andrinople. Ceux qui ont réussi ne communiquent point leur secret: il est juste qu'ils en jouissent; mais on peut faire à ce sujet plusieurs réflexions qui ne seront pas inutiles.

« 1° La manière de décreuser le coton, indiquée dans le procédé, est capable d'altérer considérablement le coton, et de le rendre très cassant, à cause de l'âcreté de la lessive pure dans laquelle on le trempe ; elle est telle, qu'elle brûle et fait des trous aux jambes des ouvriers qui le foulent avec les pieds. Il est donc bien plus simple et moins dangereux de décreuser le coton dans six pintes de lessive par livre de matière, dans laquelle eau de lessive il n'entre que six onces de soude par chaque six pintes ; d'y faire bouillir ensuite les écheveaux enfermés dans une poche de toile claire, comme j'ai dit à l'article du décreusage. En suivant cette méthode, le coton est suffisamment décreusé, sans être détérioré: on peut même retrancher la moitié de la soude, et la remplacer par le double de son poids de cendres de bois neuf, ce qui fait tout aussi bien.

« 2° Il paraît que le défaut de réussite de la part de plusieurs teinturiers provient de ce que leur coton n'est pas suffisamment débarrassé d'huile lorsqu'ils l'engallent, ce qui l'empêche de prendre l'engallage et l'alunage. La raison en est qu'ils ne font pas bien le mélange de la lessive avec l'huile, et que, leur lessive étant trop faible, l'huile ne contracte avec elle qu'une union imparfaite. Cette huile, se séparant à la surface de la lessive, s'applique seule sur le coton qu'elle graisse, et empêche, en obstruant ses pores, que la galle n'y pénètre. On doit donc avoir grande attention au coulage de la lessive, afin d'extraire tous les sels de la soude, et à employer avec elle de la chaux vive, absolument nécessaire pour rendre cette lessive caustique, qualité sans laquelle il est impossible de combiner parfaitement l'huile avec l'alcali. Au surplus, on substitue en Europe l'huile d'olive à l'huile de sésame, dont on se sert dans les Indes et en Turquie, et la nature de ces huiles ne fait rien pour l'opération.

« 3° Il est certain qu'on peut abréger beaucoup le procédé qu'on a apporté d'Andrinople; mais il faut laisser jouir de ce secret ceux qui le possèdent, et je sais d'ailleurs qu'il doit paraître à ce sujet un mémoire qui doit être présenté à l'Académie des sciences, et qu'il ne convient pas de prévenir.

« A l'égard de l'emploi des crottes de brebis et de la liqueur des intestins, elles ne sont d'aucune utilité pour la fixité de la couleur. Mais on sait que ces matières contiennent une grande quantité d'alcali volatil tout développé, qui a la propriété de roser les couleurs rouges. Si les os des animaux doivent à la colle tenace qu'ils contiennent la faculté de retenir fortement la couleur de la garance, comme l'expérience nous l'apprend, ils doivent à leur alcali volatil la vivacité de cette couleur. Il serait absurde de supposer que les Européens seuls ont observé ce phénomène; et il est très raisonnable de penser que les Indiens, l'ayant aperçu, auront cherché à imiter ce que le hasard leur apprenait. Ce qui est certain, c'est que, pour la teinture rouge des maroquins dont on a apporté le procédé du Levant, on apprête les peaux de chèvre qu'on veut teindre avec la fiente de chien, parce qu'on l'a trouvée propre à exalter la teinture de la laque.

« Pour la teinture des fils de coton, on mêle les crottes de brebis avec une lessive d'alcali fixe, qui retient les principes volatils de ces crottes et empêche conséquemment la putréfaction. Lorsqu'on trempe à plusieurs fois le coton dans cette liqueur savonneuse, on l'imprègne des principes alcalins qui y dominent ; à chaque fois qu'on fait sécher le coton au sortir de cette liqueur, l'évaporation des parties aqueuses procure aux principes alcalins, qui se convertissent en terre, une plus forte adhésion dans les pores du coton ; il en résulte, de l'union de cette terre avec une portion de l'huile qu'on a employée, un mastic que l'alun perfectionne ensuite; et voilà, en deux mots, la théorie de la fixité de cette teinture. ».

Cette « théorie » bizarre devait être d'un maigre secours aux teinturiers qui ne pouvaient pas réussir le rouge d'Andrinople avec les indications de Le Pileur.

Le procédé donné par Berthollet dans la *Nouvelle édition des Éléments de teinture* ne diffère pas assez du précédent comme marche générale pour que nous jugions utile de le reproduire.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

BLEU IMMÉDIAT (*Cassella et Manuf. lyonnaise*). (*Échantillons n*os 67, 68, 69 *et* 70.)

Le *Bleu immédiat* est un colorant de la famille du noir immédiat; il se produit par une réaction analogue et est protégé par les mêmes brevets.

On sait que les colorants soufrés de ce groupe, genre noir Vidal, jouissent de qualités intéressantes : application relativement facile, non-altération de la fibre, solidité remarquable aux alcalis et à la lumière, enfin, bon marché relatif. Aussi, leur consommation ne fait-elle qu'augmenter, et elle augmentera encore au fur et à mesure que la pratique de leur application se

Digitized by Google

répandra. Jusqu'ici, il s'agissait seulement de noirs; depuis quelques mois, la maison Cassella et sa concessionnaire en France, la Manufacture lyonnaise, ont introduit le bleu immédiat qui paraît appelé à un bel avenir.

Pour teindre avec ce produit, il n'y a qu'à suivre les indications relatives au noir immédiat. Il faut donc éviter la présence de cuivre ou de bronze dans les appareils de teinture, et il faut que ceux-ci soient disposés de façon que le coton à teindre ne soit pas exposé à l'air pendant l'opération. Pour les écheveaux, on y arrive facilement en employant des bâtons en fer creux (tuyaux) que l'on recourbe à chaque extrémité. Les tissus sont teints au foulard à cuve en bois ou en fonte, les roulettes étant disposées de façon que le tissu reste constamment émergé.

Le bain de teinture se prépare avec :

10 °/₀ de carbonate de sodium,
10 °/₀ de sulfure —
100 °/₀ de chlorure —
10 à 20 °/₀ de bleu immédiat.

Ce bain peut être conservé et alimenté à la continue. La teinture dure 1 h. à une température de 60 à 90° C. ; on rince immédiatement à l'eau froide, puis on traite le coton par le peroxyde de sodium ou l'eau oxygénée, qui développe la nuance du bleu et le rend solide.

La proportion de peroxyde de sodium varie de 1,5 à 2,5 °/₀, selon la nuance claire ou foncée; il en est de même de l'acide sulfurique que l'on ajoute au peroxyde ; le bain doit être aussi court que possible, on y reste 20′ à 60°C. Si l'on a recours à l'eau oxygénée, on en prendra de 12 à 20 °/₀ avec 1,5 à 2,5 °/₀ d'ammoniaque.

La nuance du bleu dépend du traitement : trop peu énergique, le ton de la couleur reste terne ; trop énergique, le bleu est plus vif, mais résiste moins au lavage.

L'emploi du peroxyde de sodium ou de l'eau oxygénée peut être remplacé par un simple vaporisage avec insufflation d'air. Dans ce cas, on ne rince pas après teinture et on vaporise immédiatement, soit au Mather Platt, soit dans des appareils fermés dans lesquels on fait entrer de l'air en même temps que la vapeur. On lave ensuite et savonne au besoin.

La nuance obtenue par ce moyen est un peu moins vive que celle donnée par l'eau oxygénée, mais comme le procédé est plus simple, il sera souvent préféré.

Les échantillons nos 67 et 70 permettent d'apprécier les nuances obtenues par les deux moyens. En effet, les tissus ont été teints avec 9 °/₀ de bleu, le n° 67 a été développé au peroxyde de sodium, tandis que le n° 70 a été développé par vaporisage.

Si la nuance du bleu immédiat était aussi vive que celle du bleu méthylène, par exemple, ce colorant serait des plus précieux, car il joindrait la vivacité à ses autres qualités. Mais, comme il attire et fixe facilement les couleurs basiques, il est facile de le remonter avec l'un de ces colorants. C'est ainsi que les échantillons nos 67 à 70 ont été remontés après développement avec 0,2 °/₀. Bleu méthylène nouveau.

Les échantillons nos 68 et 69 ont été teints avec 8 °/₀ et 12 °/₀ de bleu immédiat et développés avec 2,5 °/₀ de peroxyde de sodium.

Rongeage du bleu immédiat. — Le bleu immédiat étant destiné à remplacer l'indigo par suite de ses grandes qualités de résistance, il était important de savoir s'il se laisserait ronger, car on sait la fabrication considérable des articles en bleu indigo rongé. Or, des essais tout récents ont montré que le bleu immédiat se rongeait bien en donnant des blancs purs. C'est là un fait qui intéressera les imprimeurs sur tissus et sur lequel nous reviendrons le mois prochain avec échantillons à l'appui.

L. L.

Au noir immédiat, qui a tant de succès, depuis que les difficultés que présentait l'unisson des teintures ont été surmontées, la maison Cassella vient d'ajouter un autre produit de la même famille, non moins important : le bleu immédiat C. De même que le noir immédiat commence à faire concurrence sérieuse au noir d'aniline, surtout dans la teinture des chaînes, il est à prévoir que le bleu immédiat sera substitué à l'indigo dans bien des cas, en admettant toujours que la recette — surtout pour ce qui concerne le traitement subséquent au peroxyde — soit modifiée au point de donner des résultats constants.

Peu après l'apparition, sur le marché, du noir immédiat, Cassella et Cie firent breveter le procédé d'oxydation de ce colorant à l'aide du peroxyde d'hydrogène en solution ammoniacale ; par ce procédé, le colorant noir bleuâtre est transformé en un bleu assez terne et c'est probablement à cette observation très intéressante que nous devons la fabrication d'un produit spécial permettant d'arriver à des nuances bleu indigo, très pures et très nourries.

On procède à la teinture comme il est indiqué ci-dessus en prenant les précautions d'usage pour la dissolution du peroxyde de sodium.

En s'en tenant strictement aux proportions indiquées ci-dessus par la maison Cassella, on n'arrive pas toujours à la solidité voulue au lavage ; il est à espérer que ce traitement délicat reçoive encore les modifications nécessaires ; l'incertitude qui existe encore pour le moment doit exister aussi pour les inventeurs même, parce qu'en faisant bouillir l'échantillon n° 4, qui accompagne la circulaire de Cassella, dans un bain renferment 2 gr. de soude et 2 gr. de savon par litre d'eau, le bleu dégorgeait d'une façon très nette sur le blanc. Nous répétons que cette difficulté n'est pas insurmontable, parce que nous avons obtenu nous-même des teintures absolument solides au bouillon ; mais sous la forme présente, la recette n'est pas parfaite.

L'acide acétique ne modifie pas la nuance du bleu immédiat, l'acide sulfurique 5° B. la fait virer au rouge, la solidité à la lumière est très bonne, le chlore blanchit rapidement les teintures au bleu immédiat.

Le vaporisage en présence d'un excès d'air (Mather et Platt, etc.), par suite de la présence d'alcali libre, est aussi une oxydation alcaline. Comme les nuan-

Digitized by Google

ces ne sont que légèrement plus ternes que celles que l'on obtient comme il a été dit plus haut, c'est peut-être là la solution cherchée.

Afin de donner aux teintures au bleu immédiat la nuance caractéristique de l'indigo, on peut remonter avec 0,3 °/₀ de bleu méthylène nouveau ou avec 0,5 °/₀ d'indazine M. Puisque ce produit est un substitut de l'indigo, rien n'empêche de donner finalement deux ou trois passages en cuve faible ; on tournerait de cette façon l'inconvénient résultant de l'emploi des colorants basiques très peu solides au lavage, dans le cas présent.

Réactions. — Poudre grise, insoluble dans l'eau même à chaud ; très peu soluble dans la soude et dans l'ammoniaque, suffisamment soluble en présence de la soude caustique ou des sulfures alcalins. H^2SO^4 : insoluble, faible dégagement d'acide sulfhydrique, très prononcé d'acide sulfureux, précipité de soufre. Insoluble dans l'alcool. B. J.

Bleu diphène B et R (*Actiengessellschaft*).

(*Échantillons n°s 71 et 72.*)

Ces deux colorants basiques qui font partis de la classe des isoronidulines, sont destinés particulièrement à l'impression du coton en raison de leur bonne solubilité.

La marque R se trouve dans le commerce depuis 1893; les deux marques sont employées aussi dans la teinture du coton et des fibres végétales en général : afin d'épuiser complètement le bain de teinture, on teint sur mordant de tannin-émétique, en ajoutant 0,3 °/₀ d'oxalate de soude et 5 à 10 °/₀ d'acide acétique 6° B., lorsqu'il s'agit de nuances foncées; pour nuances très claires, cette addition est superflue. Enfin, en remontant des teintures au sumac et mordant de fer avec les bleus diphène, on arrive à des nuances bleu foncé très nourries.

Les teintures aux bleus diphène sont caractérisées par la pureté de la nuance et la solidité au lavage; la solidité aux acides est très bonne, ainsi que la solidité aux alcalis et à la lumière.

La résistance au chlorage et au frottement est passable.

L'impression s'effectue sur tannin avec épaississant à l'amidon et à l'adragante en présence d'ac. acétique.

Couleur.	Épaississant.
40 p. bleu.	150 p. amidon.
20 c.c. acétique 6° B.	600 p. lactique 50 °/₀.
100 p. eau.	400 p. adragante.
10 p. glycérine.	350 c. c. acétique 6° B.
670 p. épaississant.	300 p. huile d'olive.
160 p. tannin-acétique 1/1.	400 p. eau.

On imprime, sèche, vaporise 1 h., passe en tartre émétique à 70° C., lave et savonne. Un vaporisage prolongé ou à haute pression finit par altérer la nuance. La solidité au lavage est satisfaisante, la résistance au chlore est modérée, surtout la marque R. Il est vrai que les blancs, même sans chlorage, sont bons. Les bleus diphènes ne se laissent pas ronger.

Les bleus diphènes s'associent facilement aux autres couleurs. C'est ainsi que l'échantillon n° 72 renferme un bleu clair fait au bleu méthylène, un rose rhodamine et du jaune de chrome. Le bleu diphène a été lui-même additionné d'environ 10 °/₀ bleu méthylène 2B.

Noir columbia FF extra (*Actiengesellschaft, Berlin*).

(*Échantillon n° 73.*)

Colorant direct pour coton, très concentré ; à l'aide de 3 °/₀ de la marque FF extra, on obtient déjà un noir noir légèrement bleuâtre. La teinture a lieu en présence de 25 °/₀ de sulfate de soude et de 1 °/₀ de sel de soude, au bouillon. La solidité aux alcalis et aux acides est bonne, la solidité au lavage ne dépasse pas celle des autres colorants directs noirs, c'est-à-dire qu'elle est très faible.

Se prête au diazotage et au développement ultérieur sur la fibre, en donnant un noir encore plus foncé dont la résistance au lavage est meilleure; cependant l'importance du colorant en question repose dans son emploi comme colorant direct très bon marché ; il se prête aussi à la teinture de la mi-laine en ce qu'il teint à peu près uniformément les deux fibres en présence du sulfate de soude; la nuance du coton est un peu plus rougeâtre dans ce cas ; dans la teinture de la mi-soie, la soie est colorée en gris, tandis que la majeure partie du noir columbia FF extra se fixe sur le coton. La solidité à la lumière n'est pas bonne; au bout de peu de temps, la nuance devient rousse.

Réactions. — Poudre noir brun assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, coloration noir violet. NaOH : précipité bleu rougeâtre. HCl : précipité violet. HCl + $SnCl^2$: précipité violet qui se dissout lentement à froid en se décolorant. H^2SO^4 conc. : solution bleue; par addition d'eau, précipité violet. Insoluble dans l'alcool. B.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 14 juin 1899.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/2. — Présents : MM. Albert Scheurer, Félix Binder, A. Brand, Bourry, Fischesser, Grandmougin, Grosheintz, Jeanmaire, E. Kopp, Meunier-Dollfus, Oswald, G.-A. Schœn, Cam. Schœn, Thierry-Mieg, Félix Weber, Freyss ; total : seize membres.

La lecture du procès-verbal donne lieu à la rectification suivante, concernant la revision du programme des prix : sur la proposition de M. Albert Scheurer, le prix n° 53 du programme des prix sera maintenu pour l'année 1900.

Blanchiment du lin, par M. Ubicini. — Dans une nouvelle lettre, l'auteur confirme le fait que l'eau oxygénée peut remplacer la mise sur pré, mais avec une augmentation de prix. Il croit, cependant, que l'eau oxygénée ne possède pas toutes les qualités du pré, qui sont dues, en partie, à la présence d'ozone.

Procédé : Macération, lavage, lessive de chaux 2 à 3 °/₀, acidage en acide chlorhydrique, lessive de sel de soude 2 °/₀ avec soude caustique 1 °/₀ et colophane 1/2 °/₀, savon à 50° 3 heures, 3 heures de

Digitized by Google

trempe, eau oxygénée à 50°-60°, faire tourner les pièces souvent. Ces opérations se font sous pression. Acidage en acide chlorhydrique.

L'examen de cette lettre est renvoyé à MM. Albert Scheurer et Cam. Schœn.

Mordant au chromate de chrome de M. de Gallois. (Rapport de M. Schmid.) — Le rapporteur fait ressortir la grande analogie qui existe dans la pratique entre le mordant au chromate de chrome de M. de Gallois et le mordant de chrome alcalin d'Horace Kœchlin, au point de vue de la fixation facile et à peu près intégrale du chrome. Avec le mordant de M. de Gallois, l'acide chromique qui s'y trouve combiné est perdu, en majeure partie, et il ne reste sur la fibre qu'un chromate de chrome basique insoluble. Par contre, le mordant de M. de Gallois n'offre pas les inconvénients de causticité que présente le mordant de chrome alcalin. Les teinturiers en filés apprécient cet avantage.

Le rapporteur donne ensuite le mode d'emploi du mordant au chromate de chrome.

M. Albert Scheurer fait remarquer que le mordant de chromate de chrome a déjà été utilisé en 1830.

Le comité vote l'impression d'un extrait du pli cacheté de M. de Gallois, suivi du rapport de M. Schmid, qui est prié de se charger de faire cet extrait pour le Bulletin.

Papier de sûreté d'Albert Schlumberger. (Rapport de M. Freyss.) — Ce papier est préparé en ferrocyanure de potassium et sulfanilate de soude; la solution de ces sels est alcalisée au borax. L'encre qu'on y applique est au campêche. L'écriture produite résiste parfaitement au chlore et au permanganate, mais le fond du papier se teinte assez fortement à la lumière. M. Freyss a réussi à atténuer cet inconvénient en additionnant le bain de citrate de soude. Voici la formule employée :

{ 10 lit. eau
{ 1 k. ferricyanure de potassium
{ 10 lit. eau
{ 1 k. sulfanilate de soude
10 lit. eau bouillante
1 k. gomme laque blanche
900 gr. borax
1 k. citrate de soude.

Le rapporteur n'a pas poussé plus loin ses essais et conclut, en raison des résultats médiocres que donne le procédé d'Albert Schlumberger, le dépôt aux archives de son pli et du rapport auquel il a donné lieu.

Constitution de la brésiline, par MM. Kostanecki et Feuerstein. (Rapport de M. G. Freyss.) — Ce rapport forme un exposé raisonné de la question. — Le comité, sur la proposition du rapporteur, vote l'insertion au Bulletin.

Blanc opaque fixé à la gélatine, par M. E. Kopp. (Pli cacheté du 1er décembre 1897.) — On imprime la couleur suivante :

1800 gr. blanc n° 1 (Wacker et Schmidt)
1 lit. solution de gélatine
1/2 lit. eau d'adragante 75 p. 1000
120 gr. hyposulfite de soude,

vaporise une heure, lave fortement et sèche. La fixation du blanc, qui est une laque de baryte blanche, se produit par la coagulation de la gélatine, due à l'action de la formaldéhyde. Cette colle de gélatine est préparée comme suit. On dissout

3 k. gélatine blanche dans
10 lit. eau chaude, ajoute
400 gr. acide oxalique, puis, après une ébullition de 2 heures,
400 c. c. formaldéhyde à 40 %,
100 gr. noir animal; chauffe encore 1/4 d'heure, filtre et ajoute
400 c. c. formaldéhyde, et laisse déposer 12 heures.

Avant l'emploi, on neutralise lentement à 50° cette solution avec 600 gr. carbonate de soude cristallisé ou avec une solution de carbonate de potasse (300 gr. carbonate, 300 eau).

Les blancs obtenus résistent bien à un savonnage d'un quart d'heure à 50° R, dans un bain contenant 5 gr. savon de Marseille par litre.

Insolation des couleurs dans différentes plages du spectre solaire. — M. Albert Scheurer annonce au comité la communication prochaine d'une série d'essais d'insolations pratiquées dans des lumières solaires privées par filtration de certains éléments.

L'insolation de couleurs dans un spectre solaire offre de grosses difficultés; l'intensité des plus beaux spectres est trop faible et exigerait un temps considérable s'il s'agissait de décolorer une nuance tant soit peu solide. L'auteur divise la lumière solaire en deux parties complémentaires en la tamisant par un procédé connu, à travers deux solutions, l'une de bichromate de potasse, qui absorbe le violet et le bleu jusqu'aux confins du vert, l'autre de sulfate de cuivre ammoniacal, qui absorbe le vert, le jaune, l'orangé et le rouge.

Les échantillons, répartis en deux séries pareilles, sont insolés en même temps dans chacune de ces deux lumières. Cette expérience pourra donner quelques éclaircissements sur la question de savoir quels sont les groupes de radiations susceptibles de provoquer la décoloration de chacune des couleurs soumises à l'essai.

La première série de ces études sera terminée sous peu et fera l'objet d'une prochaine communication.

Application du rouge brillant au chrome de Bayer. — M. Bourry donne lecture de son rapport sur le pli cacheté n° 940 de M. Schwartz. — Sur la proposition du rapporteur, le comité demande l'impression au Bulletin du pli cacheté de M. Schwartz et du rapport.

Nature chimique de la laine. — M. Grandmougin donne lecture du rapport qu'il a fait, avec M. Bourry, sur la note de M. Vittorio Flick. — Le comité demande l'impression au Bulletin d'un extrait de la note de M. Flick, suivi du rapport de MM. Grandmougin et Bourry.

Mercerisage du coton. — M. Félix Weber soulève une question concernant le droit d'application du mercerisage. — Le comité nomme une commission d'examen et désigne MM. Albert Scheurer, Jeanmaire, Jaquet et Félix Weber.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures 1/2.

ROUEN. — *Séance du 27 janvier 1899.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : MM. J. Reber, Louis Besselièvre, Bertin, Emile Blondel, Bonnet, H. Brion, Courtonne, André Dubosc, Faure-Biguet, Féron, Gascard père, Hoffmann, René Kœchlin, Lailler père, G.-A. Le Roy, Michel, L. Monet, Piequet, Charles Reber, Georges Reber, Rhem, Schultz, Witz.

Digitized by Google

Absent et excusé : M. Osterberger.

M. le Président rappelle que les rapports relatifs aux demandes pour le concours des prix doivent être déposés à la séance prochaine.

Une lettre de M. Pliel demande à participer au concours pour une lampe à acétylène dont il est l'inventeur. Comme la lampe n'est pas encore réalisée matériellement, il sera répondu que le Comité ne pourra examiner la demande du postulant que lorsqu'elle sera accompagnée de l'appareil proposé.

La Chambre de Commerce de Rouen annonce l'envoi de 5 kilos d'écorce de *Casuarina* provenant de Pondichéry. Ce produit a été examiné au point de vue de ses applications à la teinture et à l'impression par MM. Blondel et Piequet.

La *Société suisse des industries chimiques* envoie un programme de concours dont elle demande l'insertion au Bulletin. Le Comité propose l'insertion en partie bibliographique d'un résumé du programme.

L'ordre du jour appelle l'examen des plis cachetés ouverts à la dernière séance générale de la Société. Ils sont au nombre de sept :

184. G. de Becchi. Préparation de l'aluminium par électrolyse.

185. G. de Becchi. Préparation de la baryte anhydre.

190. Ch. Colin. Procédé de teinture de l'amiante.

194. Z. Roussin. Solubilisation des courants azoïques.

195. Dubosc et Heusey. Utilisation du chlorure de chrome provenant des piles à grande puissance du commandand Renard et régénération de l'acide chromique.

201. G. de Becchi. Préparation de l'hydrogène pour l'aérostation.

202. J. Schmidlin. Rouge turc rongé à la soude caustique.

Une commission, composée de MM. Bertin, André Dubosc, René Kœchlin, G.-A. Le Roy et Piequet, est nommée à l'effet de décider s'il y a lieu d'insérer au Bulletin les divers plis examinés.

M. Piequet donne lecture d'une note sur l'écorce de Casuarina en teinture et en impression. Remerciements ; la lecture en séance générale est demandée, avec addition de la partie de l'étude confiée à M. Blondel. Un tirage à part à 50 exemplaires est demandé pour les auteurs, plus un nombre égal pour être remis à la Chambre de Commerce de Rouen.

Il est procédé au renouvellement du bureau du Comité. Sont nommés à l'unanimité :

Président.....	MM. Jean Reber.
Vice-Président.....	O. Piequet.
Secrétaire.....	G. Faure-Biguet.
Secrétaire adjoint.....	A. Hoffmann.
Délégué aux prix.....	F. Rhem.
— au règlement.	H. Wallon.
— à la publicité.	Ch. Benner.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 10 février 1899.

Sont présents : MM. Besselièvre, Piequet, Le Roy, Hoffmann, Courtonne, A. Lailler père, Monet, Gascard père, Kien, A. Dubosc, Gascard fils, Faure-Biguet.

Absents et excusés : MM. Blondel, Michel, H. Schultz, Bertin, Jean Reber.

Le Comité examine le pli cacheté n° 550, de M. Justin Mueller : Traitement de la sciure de bois ou un produit analogue par de l'acide nitrique concentré, soit avec de l'acide nitrique dilué, soit avec un mélange d'acide nitrique et d'un autre acide. La nitrification faite, on mélange la matière nitrée avec un sulfure alcalin, avec du soufre, avec du soufre et un alcali ou avec ces produits réunis, on chauffe à une température plus ou moins élevée. Les colorants obtenus ont plus de pouvoir colorant que ceux obtenus de la même façon avec de la sciure de bois ou une matière analogue non nitrée.

L'auteur, par une lettre ajoutée à son pli, dit que les résultats sont supérieurs avec un mélange d'acide nitrique et sulfurique concentré.

Le Comité demande l'échange du *Yeat-book for colorists and dyers* (*Annuaire des coloristes et teinturiers de New-York*) contre le Bulletin de la Société.

Le Comité décide le même échange avec la *Revue technique et industrielle de l'acétylène*.

Le Comité demande la publication dans la partie bibliographique de la communication de M. Bonnet sur l'utilisation des résidus de carbure de calcium ayant produit de l'acétylène.

Le Comité, après lecture du rapport de M. Courtonne, sur la demande faite par M. Hérubel pour concourir au prix n° 78, est d'avis d'accorder un diplôme de médaille d'or.

M. Emile Blondel présente le rapport suivant :

« *La demande formulée par M. Gros-Renaud ne répond pas exactement aux termes du prix II du Programme des prix. Néanmoins, l'ouvrage qui nous a été soumis marque une somme d'efforts qui résultent d'une longue expérience et d'une profonde observation ; c'est, en somme, une monographie intéressante des mordants que bien des chimistes consulteront avec fruit et qui ajoute à la technologie de l'impression et de la teinture un heureux complément. A ce titre, le Comité de Chimie propose de décerner à l'auteur un diplôme de médaille d'argent, estimant que cette juste récompense contribuera à consacrer le mérite de l'un de ses vétérans, le plus digne à tous égards de son estime et de sa considération.* »

Rien n'étant plus inscrit à l'ordre du jour, la séance est levée à 6 heures 20.

REVUE DES JOURNAUX

L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES EN 1898

Par M. A. BUNTROCK.

Extrait de la *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, 1899, p 321.

Colorants dérivés du triphénylcarbinol.

La synthèse des colorants de cette série, par la condensation des aldéhydes aromatiques avec des amines appropriées, a naturellement conduit à la recherche de procédés plus simples de préparation de ces aldéhydes mêmes, et à la préparation d'aldéhydes nouveaux ; citons, à ce propos, deux réactions nouvelles dues à Gattermann (B. F. 268168 et 270334, *Bayer*).

Par l'action simultanée de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de carbone secs, sur les carbures aromatiques, en présence des chlorures d'aluminium et de cuivre, on obtient l'aldéhyde homologue supé-

Digitized by Google

rieur; par exemple, le toluène donne le para-méthybenzaldéhyde, d'après les réactions suivantes :

a) $CO + HCl = Cl - CHO$

b) $H\langle\bigcirc\rangle CH^3 + Cl.CHO = CHO\langle\bigcirc\rangle CH^3 + HCl$

On arrive au même aldéhyde en traitant le toluène par les acides chlorhydrique et cyanhydrique secs, en présence du chlorure d'aluminium;

a) $HCN + HCl = Cl.CH.NH$

b) $H\langle\bigcirc\rangle CH^3 + Cl.CH.N = CH^3\langle\bigcirc\rangle CH.N + HCl$

On voit qu'il se forme, comme produit intermédiaire, l'imide de tolubenzaldéhyde, qui est décomposé par les acides d'après l'équation :

c) $N.CH.C^6H^4.CH^3 + H^2O = CHO.C^6H^4.CH^3 + NH^3$

En poursuivant ces recherches (B. F. 278951, *Bayer*), Gattermann employa le sesquichlorhydrate cyanhydrique

$$2CNH.3CHl$$

dans la synthèse Friedel-Craft; le sesquichlorhydrate entre en réaction avec 2 molécules de carbure, de phénol, etc., pour donner des composés de la forme

$$CH\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH - CH\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown R\end{matrix}\end{matrix}$$

c'est-à-dire que sa formule développée est probablement

$$CH\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH - CH.Cl^2.HCl.\end{matrix}$$

Par l'action des alcalis, le groupe NH de ces composés intermédiaires est remplacé par O et il en résulte, dans le cas du benzène, par exemple, la formylbenzhydrylamine, qui donne à son tour la benzhydrylamine, par ébullition avec les alcalis

$$CH\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH.CH\begin{matrix}\diagup C^6H^5 \\ \diagdown C^6H^5\end{matrix}\end{matrix} \rightarrow CH\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NH.CH\begin{matrix}\diagup C^6H^5 \\ \diagdown C^6H^5\end{matrix}\end{matrix} \rightarrow NH^2.CH\begin{matrix}\diagup C^6H^5 \\ \diagdown C^6H^5\end{matrix}$$

L'emploi, au lieu du benzène, d'une base tertiaire comme la diméthylamine, conduit à la leucobase de l'auramine, qui peut se condenser avec une nouvelle molécule de la base pour donner la leucobase du violet cristallisé.

D'après le B. F. 269911 (*Geigy*), on arrive à introduire le groupe aldéhydique dans le noyau du naphtalène en chauffant les acides α et β-naphtolmono et disulfoniques, etc., naphtoïques et oxynaphtoïques, avec le chloroforme et de la soude caustique; on obtient ainsi des acides oxynaphtaldéhyde sulfoniques, oxynaphtaldéhyde carboxyliques, etc., qui donnent, par condensation avec les amines aromatiques alcoylées et oxydation de leucodérivés, des colorants verts et bleus; les D. R. P. 97934 et 98446, de la même maison, mentionnent que la substitution de CHO se fait en position α-ortho, β-ortho ou α-para, suivant la constitution de l'acide sulfonique employé; l'acide β-oxynaphtoïque (p. f. 216°) et le sulfoconjugué β_3 correspondant donnent l'aldéhyde d'une façon normale, tandis que l'acide 1. oxy. 2. naphtoïque ne fournit que des traces d'aldéhyde. Il est intéressant que les colorants acides obtenus à l'aide de ces aldéhydes sont solides aux alcalis, ce qui est dû évidemment à la position *ortho* du groupe OH dans le carbinol résultant.

On sait que la solidité des colorants bleus et verts de la série des *bleus patentés* est attribuée à la présence d'un groupe SO^3H en position *ortho* par rapport au carbone fondamental. Aux procédés déjà connus pour réaliser cette condition, on en a ajouté quelques nouveaux soit en partant d'aldéhydes orthosubstitués nouveaux, soit en remplaçant, dans la molécule di ou triphénylcarbinol déjà formée, un groupe amino en position *ortho* par le groupe SO^3H, d'après la réaction de Gattermann, en passant par les acides sulfuriques correspondants.

La première de ces directions nous a fourni des procédés perfectionnés de préparation et de séparation de ces aldéhydes, ainsi qu'un certain nombre de colorants verts ou bleus, solides aux alcalis, dont les premiers représentants furent les érioglaucines (*Geigy*).

D'après le D. R. P. 99223 (*Saint-Denis*), on obtient, par l'action des sulfites neutres sur le *m.*-nitrobenzaldéhyde, en solution aqueuse alcoolique, le *m.*-aminobenzaldéhyde-*o.*-sulfonique; la décomposition du diazoïque de cet acide, par les acides dilués, fournit l'acide *m.*-oxybenzaldéhyde-*o.*-sulfonique, qu'il n'est pas possible de préparer par sulfonation directe du *m.*-oxybenzaldéhyde. Ce résultat est intéressant en ce sens que, d'après le D. R. P. 62950, la réduction du composé bisulfitique du *m.*-nitrobenzaldéhyde donne le *m.*-nitrobenzaldéhyde simultanément avec l'anhydro-*m.*-amidobenzaldéhyde.

On obtient des dérivés parasubstitués de l'*o.*-sulfobenzaldéhyde, en oxydant d'une façon convenable les dérivés parasubstitués symétriques de l'acide stilbène-*o.*-disulfonique (B. F. 275967 et 276007, *Clayton*). Ce procédé se rattache aux beaux travaux de M. Green sur l'acide dinitrodibenzyldisulfonique, déjà mentionné à propos d'un colorant azoïque. Le paranitro-*o.*-sulfobenzaldéhyde ainsi obtenu donne, avec les amines tertiaires et secondaires, des leucodérivés que l'on peut transformer en colorant vert bleuâtre, par oxydation subséquente. Les nuances de ces colorants sont déplacées vers le bleu par substitution à NO^2, de NH^2, $NH.C^2H^3O$, NH.R, OH, OR, ou enfin de SO^3H ou Cl.

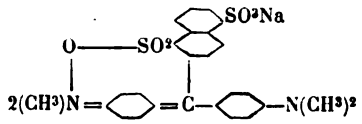
Quant à la seconde des directions indiquées plus haut, substitution de NH^2 par SO^3H, elle forme l'objet des D. R. P. 95830, 100704 et d'un certain nombre de brevets français des Farbenfabriken Bayer et Cie.

La réaction de Gattermann repose sur le fait que les dérivés diazoïques aromatiques, traités par l'acide sulfureux en présence du cuivre finement divisé (cuivre moléculaire) ou directement par le sulfite cuivreux, donnent, avec un rendement presque théorique, les acides sulfiniques correspondants, à la condition, toutefois, que ce dédoublement ait lieu à basse température. A chaud, il se forme directement l'acide sulfonique et le rendement est très faible, d'après les travaux antérieurs de Landsberg. Or, ces acides sulfiniques sont transformés facilement en acides sulfoniques par oxydation subséquente, le rendement étant encore à peu près théorique; il s'ensuit que cette méthode générale de substitution de NH^2 par SO^3H est d'une grande valeur technique pour la préparation des colorants diphényl ou triphénylcarbinol, dont les qualités sont une fonction de la position *ortho* du groupe sulfo par rapport au carbone fondamental. Il est clair que cette méthode permet la préparation industrielle de colorants sulfonés inabordables jusqu'alors, vu le grand nombre de dérivés animés de

Digitized by Google

la série benzénique et naphtalinique, qui donnent, par condensation avec les diaminobenzhydrols alcoylés, des composés du di ou triphénylcarbinol, dans lesquels la position *ortho* est occupée par NH^2 et, après transformation, par SO^3H.

L'application de cette réaction a fourni à Bayer un grand nombre de beaux colorants bleu verdâtre, solides aux alcalis; D. R. P. 97106: condensation de diaminobenzhydrols alcoylés avec les aminosulfoniques du benzène, renfermant NH^2 et SO^3H en position *méta*, substitutions de NH^2 par un second groupe HSO^3 et oxydation du leucocomposé résultant; D. R. P. 96286, 98546 et A. P. 605119 : condensation des diaminobenzhydrols alcoylés avec les acides sulfoniques de l'α-naphtylamine, qui donneraient, par copulation avec les diazoïques, des colorants renfermant le groupe -N=N- en position *ortho* par rapport à NH^2, substitution et oxydation finale comme plus haut. Les α-naphtylamines sulfoniques qui jouissent de cette propriété sont **1.4**, **1.5** monosulfoniques, **1**-naphtylamine **5.7** ou **4.7** disulfoniques. D'après le brevet américain cité, le colorant préparé avec le tétraméthyldiaminobenzhydrol et l'acide **1.5**-naphtylamine sulfonique a pour constitution :



On sait que la condensation du tétraméthyldiaminobenzophénone avec la phényl-β-naphtylamine fournit des colorants violet rouge de la série de l'auramine; d'après les indications du D. R. P. 96402 (*Sandoz*), les dérivés *alcoylés* de la phényl-β-naphtylamine se comportent, dans cette condensation, comme des bases tertiaires normales, en donnant des colorants violet bleu que l'on peut transformer en sulfoconjugués, assez solides aux alcalis, par sulfonation avec l'acide sulfurique fumant.

Par sulfonation de certains dérivés benzylés du triaminodiphényl-*o*.-tolylméthane, et oxydation subséquente, les Farbwerke Höchst (D. R. P. 96230) ont obtenu de nouveaux colorants bleu verdâtre.

Monnet et Cie (D. R. P. 98863) se servent de l'aldéhyde orthocarboxylé pour arriver, par condensation avec les amines tertiaires, éthérification et oxydation subséquentes, à des colorants vert bleu se teignant sur soie et sur coton mordancé. (*A suivre.*)

APPRÊT de diverses qualités de tissus de coton imprimés, par M. le Dr **ÉD. LAUBER** (*Färber-Zeitung*, 1899, p. 117). — Dans cet article où il indique une quantité de manières d'apprêter les tissus de coton imprimés, le Dr Lauber donne les recettes qu'il lui a été donné d'employer dans le cours de ses longues années de pratique. Laissant complètement de côté la question machines, il s'attache plus particulièrement aux formules de composition des apprêts, tout en rappelant le traitement à faire subir à la marchandise.

Pour les articles très légers qui doivent recevoir un apprêt fortement chargé de façon à en changer complètement l'aspect, l'apprêt se donne à la racle, à l'envers du tissu seulement, et on sèche à la rame, la rame à picots devant être préférée ici à la rame à pinces. L'amidon cuit n'étant pas employable pour ce genre d'apprêt, on se sert d'une « apparatone » préparée en traitant un mélange d'amidon et de fécule par la soude caustique, neutralisant à l'acide sulfurique. puis ajoutant une certaine quantité de chinaclay pour donner du corps à la marchandise. Les formules d'apprêt suivantes données par le Dr A. Kielmayer varient nécessairement suivant la construction des machines que l'on a à sa disposition, la qualité des amidons employés et le genre du tissu. On se prépare un apprêt mère et une solution de dextrine (dite apprêt gomme) obtenue en dissolvant :

50 k. apprêt gomme dans
72 lit. eau

et on laisse reposer au frais jusqu'à ce que le tout ait pris une consistance gélatineuse suffisante pour qu'un bâton s'y maintienne debout.

L'apprêt mère se prépare en introduisant lentement

11 k. soude caustique 36° B. dilués avec
48 lit. eau

dans une bouillie de :

20 k. amidon de froment
22 k. fécule de pommes de terre
84 lit. eau

en agitant fortement. On continue à mélanger pendant deux heures, puis neutralise exactement avec environ :

7 k. acide sulfurique 66° B. dilués avec
24 lit. eau.

Enfin, à cet apprêt, qui doit être parfaitement neutre, on ajoute :

45 k. chinaclay délayés dans
60 lit. eau.

Dès lors, suivant le genre de marchandise à traiter on ajoutera à cet apprêt mère une plus ou moins grande quantité de l'apprêt gomme. Il est important de conserver cet apprêt au frais, sinon il devient facilement liquide et par suite inemployable sous l'influence de la chaleur.

Pour pompadour 17/15 apprêt cretonne, on ajoutera à la totalité de l'apprêt mère 15 k. apprêt gomme et 100 à 150 gr. outremer ; pour pompadour apprêt satin, on travaillera avec addition d'apprêt gomme. Une addition de savon n'est pas même ici nécessaire, ces tissus étant déjà huilés avant impression puis fortement savonnés. On apprête à la racle acier, humecte et calandre deux fois à chaud et une fois à froid. Pour roses sur tissus 17/14, on ajoute à l'apprêt mère 20 k. apprêt gomme, apprête à la racle verre, humecte et enroule. Pour fonds rose clair sur 19/15, on ajoutera 10 k. apprêt gomme, etc., cette addition pouvant aller jusqu'à 100 k.

L'apprêt complet se fait généralement à l'amidon cuit avec addition de savon et d'outremer. Par exemple, pour mouchoirs satin noir et blanc, l'apprêt employé aura la composition suivante :

6 k. amidon
55 lit. eau
1/2 k. savon d'élaïne
40-60 gr. outremer

et bien cuire.

Apprêter en plein bain, bien humecter et calandrer deux fois à chaud. Pour les mouchoirs ordinaires, on n'emploie que 4 k. d'amidon et 1/4 k. savon d'élaïne en donnant d'ailleurs le même traitement que dans le cas précédent.

Digitized by Google

Pour le genre dit « cosmanos », on donne l'apprêt satin ou l'apprêt cretonne ; ce dernier est le même que celui indiqué plus haut pour les 17/15. L'apprêt satin est le suivant :

On cuit bien :

3 k. amidon
55 lit. eau
1/2 k. savon d'élaïne solide

et la quantité voulue d'outremer.

Après avoir apprêté, humecter et calandrer deux fois à chaud et deux fois à froid.

Le Dr Lauber indique ensuite quelques apprêts à la dextrine qu'il a employés lui-même pendant de longues années. Il donne les trois manières principales suivantes de préparer ces apprêts dextrine :

Apprêt dextrine HG. — On délaie bien

100 k. fécule de pommes de terre dans
150 lit. eau, chauffe au bouillon et ajoute lentement
1 k. 1/2 acide sulfurique 66° B., étendu avec
20 lit. eau.

On cuit jusqu'à ce que la solution d'iode ne donne plus de coloration rougeâtre, puis on ajoute peu à peu

2 k. soude Solvay,

cuit pour chasser complètement l'acide carbonique, amène à neutralité parfaite et met à

370 lit. à 12° B.

On peut aussi employer le procédé suivant pour faire l'*apprêt dextrine PL.* — Après avoir soigneusement délayé et passé à travers un tamis

30 k. fécule de pommes de terre avec
30 lit. d'eau,

on l'introduit peu à peu en agitant bien dans un mélange bouillant de :

1 k. acide sulfurique 60° B. et
40 lit. eau.

On cuit, puis neutralise avec environ :

2 lit. soude caustique 28° B.

On obtient ainsi

108 lit. apprêt à 11° 1/2 B.

La troisième méthode de préparation de ces apprêts est celle introduite par Storck à la fabrique de Prague-Smichow. L'apprêt ainsi préparé serait supérieur aux autres surtout à cause de sa transparence qui vient de ce qu'il ne contient plus, comme beaucoup d'autres sortes de dextrines, de l'amidon non transformé.

Pour préparer cet *apprêt malt*, on ajoute à

410 lit. eau
140 k. fécule de pommes de terre et
1 k. 1/2 malt bien broyé et bluté

et on cuit jusqu'à épaississement de la masse. On introduit alors

100 gr. acide salicylique

et cuit jusqu'à ce que la masse soit devenue mince ; puis on ajoute un mélange de

700 gr. savon dissous dans
4 lit. eau avec
800 gr. talc,

mélange bien et emploie à froid. Le tout doit donner 600 litres.

Cet apprêt s'emploie plus ou moins coupé suivant les articles. Par exemple, en cas où on ait beaucoup de couleurs à l'albumine imprimées, on prendra

50 lit. apprêt malt et
10 à 15 lit. eau.

Pour des articles de première qualité comme les 21/19, 19/19, on prendra parties égales d'eau et d'apprêt ; pour les roses vapeur imprimés, 20 lit. eau pour 50 lit. apprêt, etc.

Pour certains genres que l'on apprête à la racle à l'envers, comme par exemple les violets et puces alizarine teints, on emploie l'*apprêt racle* suivant :

On cuit :

27 k. amidon de froment avec
216 lit. eau et ajoute à chaud :
70 gr. acide salicylique.

En outre, pour les articles chamois on prépare un *apprêt chrome* en ajoutant à

10 lit. apprêt malt
1 k. jaune de chrome pâte et
200 gr. orange de chrome pâte.

Enfin, pour apprêt soie on emploie l'*apprêt 605/1*, composé de :

5 k. fécule de pommes de terre,
500 gr. savon de Marseille

que l'on cuit au bouillon avec

160 lit. eau.

On mélange alors ces apprêts mères ensemble en différentes proportions suivant les articles à apprêter.

Pour donner au tissu un beau brillant, on a l'*apprêt mère brillant* suivant, obtenu en cuisant :

20 k. amidon de froment
10 k. fécule
160 gr. cire
216 lit. eau

que l'on emploie mélangé à l'apprêt malt en proportions variables suivant les cas.

Le traitement consiste à humecter deux jours après apprêt et laisser enroulé quelques heures. Pour fonds foncés, calandrer fortement deux fois à chaud ; pour mouchoirs avec bordure gris, mode, chamois vapeur alizarine, rose alizarine, etc., ainsi que pour fonds blancs, calandrer fortement une première fois à froid et une seconde fois à chaud. Tous les tissus imprimés apprêtés unis sont humectés, puis calandrés énergiquement à froid. Les tissus légers apprêtés des deux côtés sont après humectage légèrement calandrés à froid.

Le Dr Lauber donne ensuite quelques-unes des formules d'apprêt qu'il a employées en Italie dans la maison Mazzonis où, dit-il, on n'avait pas moins de 58 apprêts différents.

Les indigos et cachemires en noir d'aniline rongé sont apprêtés avec dextrine et savon, puis légèrement humectés ; les satins, après avoir reçu un apprêt de :

12 k. dextrine
6 k. savon
4 k. glycérine dans
240 lit. eau

Digitized by Google

sont énergiquement calandrés à la calandre à quatre cylindres; les pièces indigo foncé sont calandrées une fois à chaud et une fois à froid, tandis qu'on passe deux fois à chaud à la calandre les articles fond blanc ; enfin on calandre deux fois à froid les indigos plus clairs et les tissus pour vêtements en fonds noir ou grenat.

Viennent alors quelques recettes d'apprêt flanelle dont nous citerons quelques-unes :

Pour molesquines épaisses, article Gladbach, on passe en plein bain dans l'apprêt chaud, humecte légèrement et calandre, à chaud pour fonds blancs et à froid pour fonds teints. La composition de l'apprêt est la suivante :

On cuit ensemble :

550 lit. eau
32 k. chinaclay
50 k. dextrine blanche
10 k. graisse
5 k. softening
30 k. amidon de froment
1/2 k. savon d'élaïne.

Pour les articles à fonds teints, supprimer le chinaclay et employer en plus 4 k. d'amidon et 5 k. de dextrine. Pour molesquines très légères, on emploie presque le même apprêt, mais avec moins d'eau.

Une grande quantité de molesquines, pilous, flanelles grattées des deux côtés sont apprêtés à la colle dont la concentration varie de 2° à 12° 1/2 B. A cette solution on ajoute par 450 lit. 10 k. de graisse et 5 k. softening; on apprête au bouillon et calandre à froid.

Les barchents imprimés épais qui ne sont grattés qu'à l'envers sont passés en plein bain dans un mélange de :

10 lit. eau d'adragante à 62 gr. par litre
10 lit. solution de chlorure de chaux à 1° B.

Humecter légèrement, puis lisser avec une corde fine le côté gratté.

Les barchents légers sont traités de la même manière, mais le bain d'apprêt a la composition suivante :

40 k. adragante
150 lit. eau
20 k. dextrine;

cuire 10 à 12 heures.

Certaines flanelles grattées et imprimées des deux côtés en noir d'aniline ou brun au chrome bon marché sont apprêtées en solution de dextrine à 1/2° B. à laquelle on ajoute un peu d'outremer si, ce qui est souvent le cas à cause du bon marché de cet article, le tissu n'a pas été blanchi, mais seulement débouilli en soude. Après apprêt, on calandre à froid.

L'état colloïdal et son application à la théorie de la teinture, par M. le professeur **KRAFFT** (*Berichte der deutschen chemichen Gesellschaft*, XXXII, p. 1584-1622). — M. Krafft publie sur cette question trois articles qui sont en quelque sorte la suite de ceux parus en 1894, puis en 1895 et en 1896 sous sa signature. Voici dans leurs grandes lignes les faits qu'il a observés et ses conclusions.

En dissolvant dans 4 à 5 fois son poids d'eau bouillante le sel de soude d'un acide gras (palmitate, stéarate, oléate), M. Krafft constata que la température d'ébullition restait celle du dissolvant. Ces sels possèdent les propriétés des colloïdes. Mais dans l'alcool ces mêmes savons se dissolvent sans décomposition et à peu près sans formation d'écume; cette solution est neutre; le point d'ébullition de l'alcool s'élève. L'eau est donc indispensable à la saponification des savons.

Les sels cristallisés correspondant aux savons, mais chez lesquels la base est organique et l'acide inorganique, par exemple le chlorhydrate d'hexadécylamine, et les produits purement organiques tels que le palmitate de méthylammonium, se comportent de même et possèdent par conséquent la propriété de colloïdes.

Les composés cristallisés de la série aromatique comme la rosaniline, le violet méthyle, etc., ne sont pas des colloïdes proprement dits, mais offrent une tendance à le devenir; cette tendance va s'accentuant à mesure que le poids moléculaire augmente, quand même la constitution reste simple.

En 1896, M. Krafft établit que les liquides ou solutions colloïdes contiennent les substances dissoutes à l'état moléculaire et admet que l'état colloïdal provient d'un mouvement sphéroïdal des molécules, selon des trajectoires limitant des surfaces définies. Sous l'influence du refroidissement ou sous l'action du sel, les savons se déposent totalement, même de leurs solutions étendues; à haute température, leurs solutions concentrées se gélatinisent. Cette précipitation provient, selon M. Krafft, d'un ralentissement toujours plus sensible du mouvement des molécules autour d'elles-mêmes, en sorte que, leurs positions relatives restant les mêmes, on se trouvera, lorsque la masse se prend en gelée, en présence d'une substance homogène et régulière. Cette structure diffère de celle des cristaux, mais toute comparaison n'est pas impossible. En effet, la substance prend la forme de gouttelettes solidifiées (ce passage est particulièrement visible dans le cas des solutions sursaturées), et l'auteur préconise le terme de *globomorphe* de préférence à celui d'amorphe.

L'auteur décrit cette année, plus particulièrement, les expériences très précises qu'il a faites sur l'ébullition des solutions aqueuses de sels colloïdes, sur leurs conditions de cristallisation, et enfin sur le rôle que les sels colloïdes jouent dans la teinture.

Ainsi, il introduisit quatre pastilles d'oléate de sodium pur dans de l'eau bouillante, de façon à obtenir une concentration de 20-25 p. 100; la température resta stationnaire. Il ajouta à cette solution une certaine quantité de chlorure de sodium : la température, après avoir momentanément baissé, s'éleva de nouveau, puis se maintint de 0°,163 supérieure à celle de l'eau bouillante; cette élévation correspondait à un poids moléculaire de 30,8, soit sensiblement celui du chlorure de sodium, 29,2. — Les savons potassiques donnèrent des résultats encore plus positifs.

0 gr. 3543 de palmitate de soude élevèrent de 0°,075 la température d'ébullition de 19 gr. 22 d'alcool; poids moléculaire, trouvé : 282 gr. 6, calculé 278 gr. 4.

Il est évident que si l'alcool n'est pas exempt d'eau, les conditions sont changées et la substance se révèle comme un colloïde incomplet.

En solution aqueuse, les sels de soude des acides gras sont scindés hydrolytiquement, avec formation d'un hydrate rendant la substance plus facilement soluble :

$$C^{16}H^{35}O^2Na + H^2O = C^{16}H^{35}O^2H + NaOH.$$

ce qui se laisse facilement démontrer de la façon suivante :

Digitized by Google

Le point de fusion du stéarate de sodium est à 260°. Si on laisse refroidir sa solution aqueuse, lorsque le thermomètre marque 69°, une substance se solidifie : or cette température correspond au point de fusion non plus du sel de soude, mais de l'acide libre.

Une dilution plus considérable abaisse la température de solidification; toutefois, cette propriété va en se perdant, à mesure que la grandeur moléculaire augmente. Les alcalis exercent également une influence analogue suivant leur plus ou moins d'affinité : l'hydrate de potassium cristallise plus difficilement que celui de sodium.

Le chlorhydrate d'hexadécylamine $C^{16}H^{33}NH^2HCl$ se comporte comme un colloïde, quand bien même l'amine n'est pas apte à donner d'hydrate : une masse cristalline se sépare vers 45-42° de la solution aqueuse de ce corps; cette température correspond au point de fusion de l'amine, 46°, et non à celui du chlorhydrate, 150°.

Le même fait se rencontre encore chez les chlorhydrates de *p*.-toluidine, de cunidine, ainsi que chez les dérivés halogénés des hydrazines. Ces composés perdent donc leurs propriétés de cristalloïdes; leur solution se transforme peu à peu en un ensemble de bulles et de membranes; ils passent graduellement à l'état colloïdal.

Envisageant alors le rôle des solutions de savon dans la teinture, M. Krafft émet l'opinion que dans la plupart des cas, *la teinture est une précipitation de sels colloïdes, soit à la surface, soit à l'intérieur de la fibre.* — Le précipité globomorphe des savons est constitué par un amas d'éléments microscopiques, sphériques et très réguliers, transformables par la pression en membranes flexibles et élastiques qui adhèrent à la surface des corps solides. Par un long séjour à l'air, les sels colloïdes donnent des substances plastiques et filamenteuses.

On sait que les colorants dont le poids moléculaire est petit ne possèdent pas la propriété de teindre le coton, si ce n'est une fois convertis en laques plus résistantes. On emploie à cet effet des savons et des tannins pour les colorants basiques, les hydrates de fer, chrome, etc., pour les colorants acides; or ces mordants sont précisément des colloïdes; plusieurs expériences de M. Krafft en font foi. Il étudia également le tannin, qui appartient aux colloïdes complets. La fuchsine, le violet méthyle, le bleu de méthylène possèdent un poids moléculaire moyen; ce ne sont pas des colloïdes, mais ils présentent une tendance à le devenir. Aussi ces colorants teignent-ils directement le coton d'une façon relative et tout à fait éphémère, tandis que sous l'influence des mordants ils sont transformés en *sels colloïdes insolubles et résistants.*

M. Krafft prépara différents sels organiques de rosaniline, sels plus ou moins doués de propriétés colloïdes suivant leur rang dans la série. Il obtint l'oléate, sel élevé, sous forme d'un précipité (laque) rouge intense, à éclat de cantharide, en mélangeant des solutions aqueuses de fuchsine et d'oléate de sodium. Il obtint d'une manière analogue les tannates de rosaniline, chrysoïdine, etc., sous forme de précipités visqueux, pulvérisables après avoir été séchés. M. Krafft prépara un produit identique au rouge turc en ajoutant à une solution bouillante d'alizarinate de soude (1 mol.) les solutions également bouillantes de chlorure d'aluminium (2 mol.), de palmitate de soude (2 mol.), ainsi que de la chaux. L'acide sulforicinoléique et l'acide oléique donnèrent des résultats encore supérieurs.

Grâce à leur poids moléculaire élevé, les colorants substantifs sont des colloïdes; aussi teignent-ils directement le coton. La difficulté avec laquelle ces matières se laissent parfois filtrer et presser, et la facilité avec laquelle le sel les précipite en obviant à cet inconvénient, sont deux manifestations de leur état colloïdal. Soumis à la dialyse, les substantifs ne traversent pas la membrane.

En ce qui concerne la laine et la soie, ces deux matières possèdent *en elles-mêmes* la faculté de former avec les colorants des sels colloïdes insolubles. L'existence d'un acide-amine dans la laine est chose prouvée.

Telles sont les grandes lignes de la théorie de M. le professeur Krafft. En outre, M. Krafft rapproche de l'industrie de la teinture, celle de la tannerie : les manipulations du tanneur sont souvent analogues à celles du teinturier; cela parce que le mécanisme est le même dans les deux cas, parce que la substance azotée qui constitue le cuir s'unit aux acides et aux graisses employés dans sa préparation, tout comme l'acide-amine de la laine s'unit aux colorants, pour *former des sels colloïdes.* M.-A. D.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Appareil pour l'extraction du benzène, toluène, xylène de leur mélange avec le créosote et les huiles lourdes [*Irwin*] (E. P. 8665, 13 avril 98-18 févr. 99).

Comme dans le brevet précédent, on fait passer un courant de vapeur d'eau dans les huiles, et fait passer les vapeurs dans un déphlegmateur, puis condense.

Ce brevet n'est pas accompagné de dessins.

Perfectionn. à l'extraction des benzènes contenus dans les huiles lourdes et séparation des hydrocarbures des benzènes [*Soc. Savalle*] (E. P. 19321, 10 sept.-23 déc. 98).

Le procédé consiste à faire traverser les huiles lourdes par un courant de vapeur d'eau dans une colonne à plateau; la température des vapeurs dans la colonne est maintenue à 97-98° au moyen d'un régulateur à vapeur; et l'on sépare les huiles légères vaporisées par condensation fractionnée à des températures définies, en se basant sur ce que : le naphtalène (18 p.) et la vapeur d'eau (100 p.) forment un mélange qui distille et se condense à 98°; le mélange de benzène (100 p.) et d'eau (8 p.) distille et se condense à 67-68°.

La condensation s'effectue dans le condensateur tubulaire représenté par la figure 102; les vapeurs y arrivent en A, les produits condensés retournent à la colonne par C, tandis que ceux qui restent volatils

Digitized by Google

à la température du condensateur s'échappent en B.

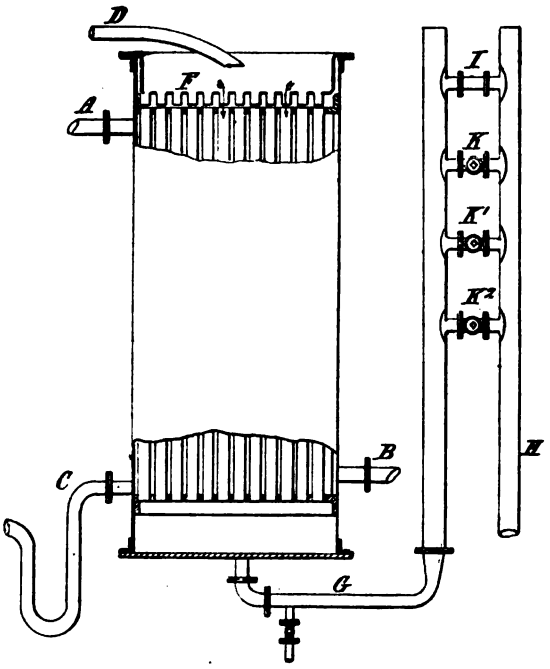


Fig. 102.

L'eau arrive en D et sort par G, et l'on règle son niveau à l'aide des robinets K, K¹, K².

La température nécessaire s'obtient en variant soit la température de l'eau, ou mieux encore la surface des vapeurs en contact avec l'eau, ce qui s'opère à l'aide des robinets précédents.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION, APPRÊTS, ETC.

TEINTURE. — **Perfectionn. à la teinture des filés, fils sur les machines à préparer, filer, etc.** [*Silberstein, Böhme, Margulus*] (E. P. 600, 8 janv.-31 déc. 98).

D'après ce brevet d'invention, la teinture des filés s'effectue sur la machine à filer avant de les envoyer sur les rouleaux tendeurs. Mais les rouleaux de cuir généralement employés et ceux de métal ne permettent pas la teinture sur les machines à filer dans le filage humide. Les difficultés sont surmontées par l'usage des cylindres recouverts de couches de caoutchouc ou de substances analogues qui n'attaquent pas les couleurs.

La machine proposée est représentée par la figure 103. La figure 104 est une modification dans laquelle la cuve de teinture est précédée d'un autre récipient contenant de l'eau chaude ou une solution convenable. Les rouleaux *g* dévident le filé des bobines *f*, celui-ci passe directement dans la cuve de teinture ou dans un bassin *m* rempli d'eau chaude.

Les filés teints sont lavés dans les bassins *c*. On dispose des rouleaux exprimeurs à la sortie de la cuve de teinture. Les filés sont ensuite séchés sur

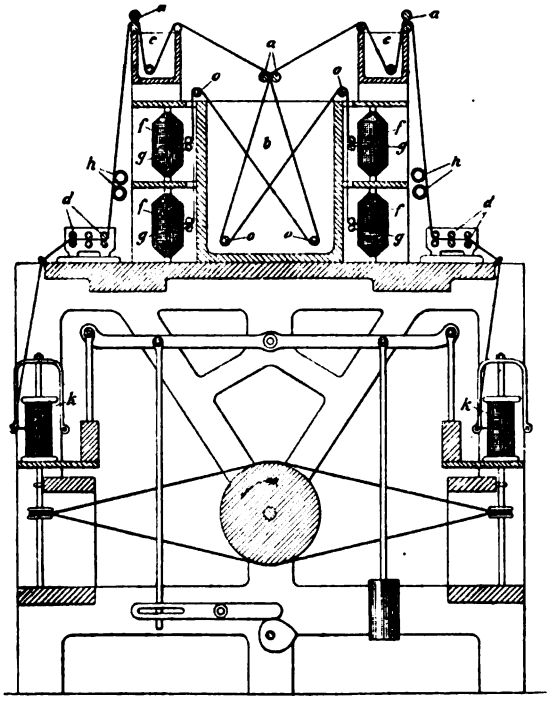


Fig. 103.

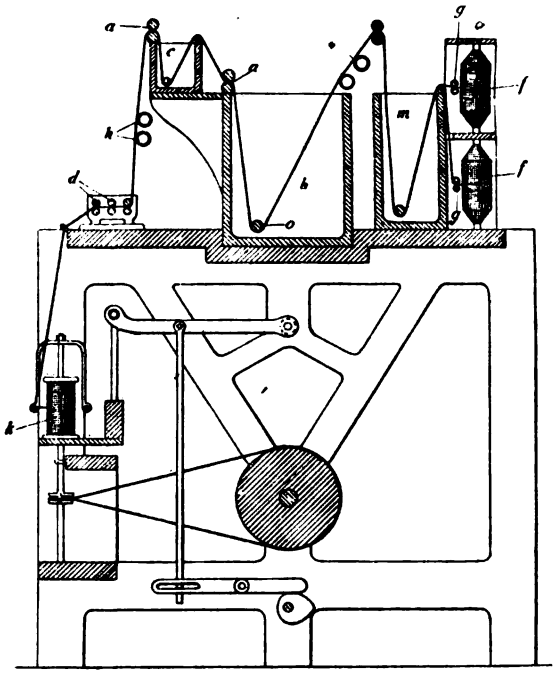


Fig. 104.

des rouleaux *h* chauffés à la vapeur, puis passent entre les cylindres étendeurs *d'* et finalement sur les bobines *k*.

Perfectionn. aux appareils à teindre, dégraisser et blanchir les filés en bobines ou sous une autre forme compacte [*Marr*] (E. P. 8078, 5 avril 98-11 févr. 99).

L'appareil représenté en section verticale par la figure 106 se compose de deux récipients; l'un B, disposé à l'intérieur, a la forme d'une boîte aplatie dont les faces opposées sont perforées pour recevoir les fuseaux C. La figure 105 est une section longitudinale du réservoir extérieur A où se trouve le liquide à teindre, etc.

Les bobines sont placées sur les fuseaux C et la

Digitized by Google

partie inférieure de la boîte B est mise en commu-

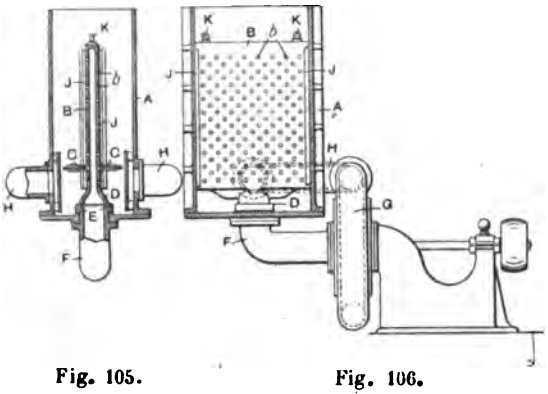


Fig. 105. Fig. 106.

nication par l'intermédiaire des tuyaux E et F avec la pompe G qui, en aspirant le liquide du récipient extérieur, l'oblige à traverser les bobines et les fuseaux.

Perfectionn. à la production d'effets nuancés sur les textiles et appareil employé [*Cadgène*] (E. P. 4613, 24 févr.-3 déc. 98).

L'appareil (fig. 107 et 108) se compose de cuves de teinture (?) ouvertes A, de préférence en verre, disposées sur un cadre en fer B pourvu de la charnière *b* et reposant sur une table mobile C. Dans ces cuves A placées parallèlement plongent des tubes qui, avec les tubulures G traversées de vapeur, forment autant de pulvérisateurs. Le tissu L se dévide sur le rouleau K et passe sur une bande sans fin; c'est pendant son passage du rouleau N^3 à N^2 qu'il reçoit la pluie des solutions de couleurs des différentes cuves A, comme l'indique la figure 109.

Le tissu séché sur le cylindre O, chauffé à la vapeur, s'enroule sur le cylindre P. Entre la bande T

Fig. 108. Fig. 109.

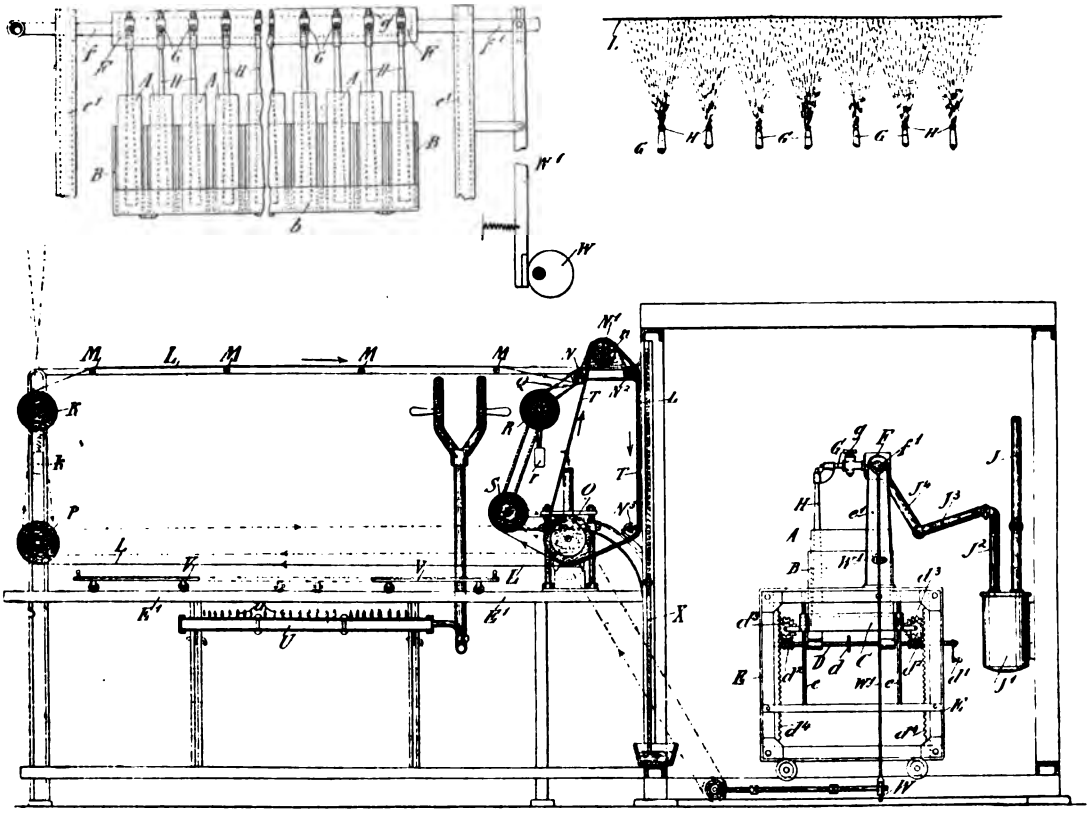


Fig. 107.

en feutre et le tissu L passe une bande de préférence en coton qui va du rouleau K à Q et a pour objet de retenir l'excès de couleur reçue par le tissu L.

Appareil pour le lavage de tissus imprimés [*E. Remy*] (E. P. 23359, 29 sept. 97-3 sept. 98).

Cet appareil de dimensions restreintes, permettant d'effectuer un lavage efficace des tissus imprimés pour les débarrasser de l'épaississant et de l'excès de couleur, se compose d'un tambour mobile formé par deux disques réunis par des rouleaux capables de tourner sur leurs axes ; entre ces rouleaux, on dispose des palettes. La partie inférieure de A plonge dans un liquide contenu dans une cuve. A l'extérieur se trouvent des cylindres B entourés de feuilles de caoutchouc *d*. Les rouleaux *a* sur lesquels passe le tissu à laver viennent successivement frapper contre l'extérieur des cylindres B et les soulèvent. Le tissu *x* est guidé par *ef*. Pendant la rotation, les palettes *b* envoient le liquide sur le tissu. Si A fait 300 tours par minute, le nombre des chocs est $4 \times 7 \times 300 = 8400$ (pour 7 rouleaux *a* et 4 B) en 140° par seconde.

Une modification consiste en ce que le tissu passe sur les rouleaux B qui sont fixes ; les cy-

Digitized by Google

lindres *a* sont lancés sur B par la force centrifuge.

Un autre modèle de l'appareil possède deux séries de rouleaux *cc'* supportés par deux cadres distincts ; un de ces cadres (C) reçoit un mouvement de va-et-vient pour produire des chocs que l'on amortit en disposant des ressorts horizontaux. Le battage, en désagrégeant les différentes parties de l'épaississant, favorise le lavage.

Ce brevet a été abandonné.

Appareil pour la production d'une pluie fine de liquide pouvant servir à humecter les tissus [*Standish Co Ld et E. Dutch*] (E. P. 30384, 23 déc. 97-5 nov. 98).

La machine proposée se compose d'un cadre (fig. 110 et 111), supportant une boîte 2 et deux fermoirs mobiles 4 en feutre, ou autres substances convenables.

Fig. 110.

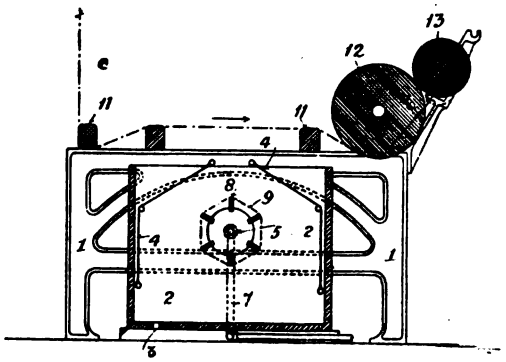
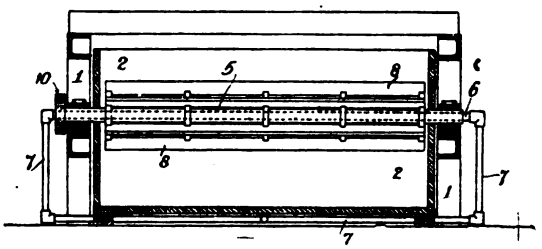


Fig. 111.



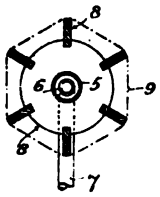


Fig. 112.

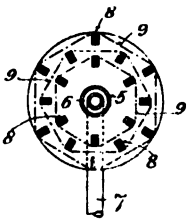


Fig. 113.

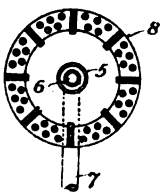


Fig. 114.

Le pulvérisateur est formé par deux tuyaux concentriques perforés 5 et 6 (fig. 112) ; le cylindre intérieur reçoit le liquide par 7. Autour de 5, qui est mobile, se trouve un cadre 8 dont la surface 9 est, soit en toile métallique, soit en feutre tissé ou en une autre substance poreuse. Le tissu à humecter, guidé par 11, 12, 13, reçoit l'eau ou le liquide envoyé de la surface 9 par la force centrifuge, pendant son passage au-dessus de l'appareil entre les deux fermoirs 4.

La figure 113 représente un appareil pulvérisateur comprenant trois enveloppes concentriques analogues à 9. Ces enveloppes à jours ont été remplacées dans la figure 114 par un certain nombre de tiges contre lesquelles les gouttes de liquide viennent se briser et se diviser.

Perfectionn. pour finir les tissus [*Gerlach.* (E. P. 15381, 28 juin 97-4 juin 98).

Ces perfectionn. empêcheraient le tissu de varier de dimensions dans la suite (par repassage, humidité). L'appareil employé, représenté par les dessins ci-joints (fig. 115) se compose de deux toiles sans fin entre lesquelles le tissu passe ; l'une *e* s'appuie sur le cylindre *a*, guidée par les rouleaux *hh* ; l'autre *d* guidée par h^1h^2, passe sur un cylindre irrégulier *b*. La toile *e* est maintenue humide par un jet d'eau venant de *f*. Les cylindres *a*, *b* sont chauffés au moyen de vapeur d'eau. Le tissu à traiter se trouve entre *a* et *b* soumis à l'action de l'humidité et de la chaleur sous pression. A sa sortie, il présente les qualités requises, son apparence est lustrée, le fini

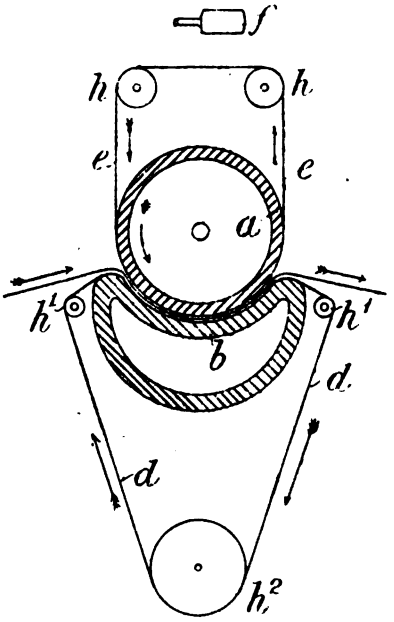


Fig. 115.

étant meilleur sur la face inférieure. Le tissu, étant saturé d'humidité, ne rétrécit plus dans la suite.

Digitized by Google

MERCERISAGE. — **Perfectionn. au mercerisage des écheveaux sous tension** [*Oldham*] (E. P. 1839, 24 janv.-26 nov. 98).

La figure 116 est l'élévation de la machine brevetée. La figure 117 donne l'élévation suivant la flèche *a* de la figure précédente. La machine se compose d'un

Fig. 118.

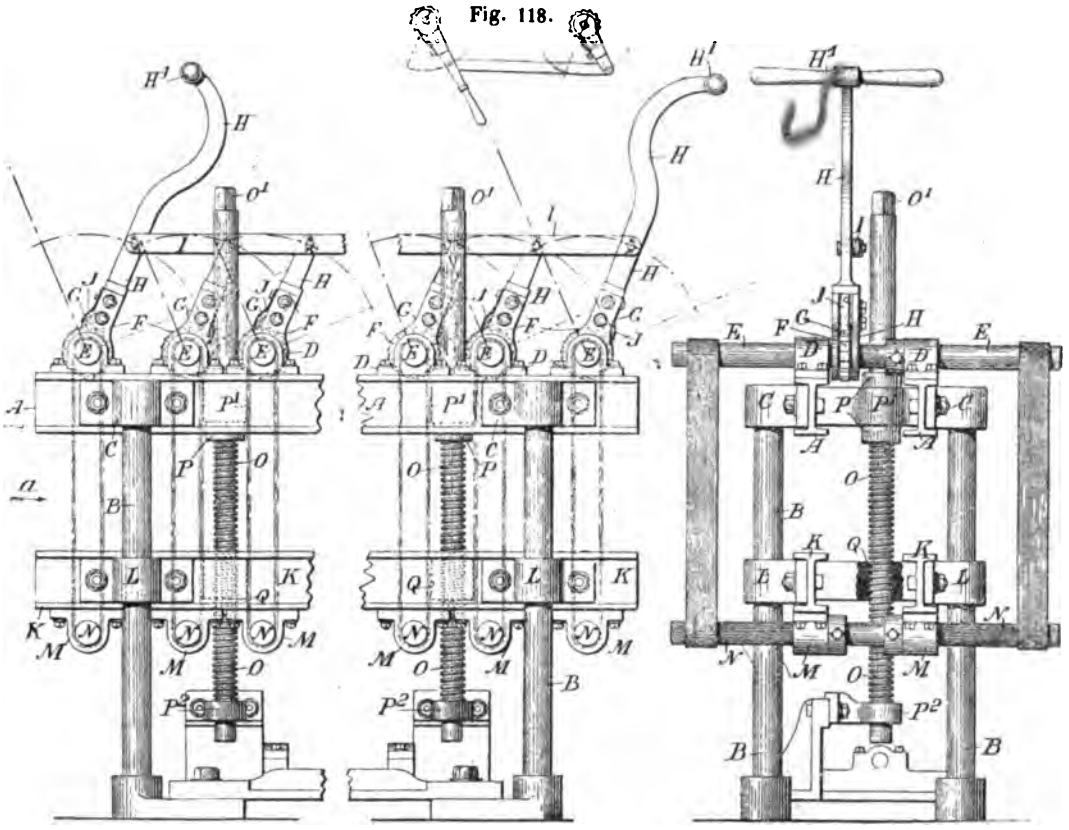


Fig. 116. Fig. 117.

cadre A supporté par des piliers B. Sur A sont fixés des rouleaux E, qui communiquent avec les roues à rochet F, mises en mouvement par l'intermédiaire de G, avec les leviers H montés sur les barres horizontales I.

Au-dessous de A se trouve un cadre analogue K, mobile verticalement au moyen de la vis O, et qui supporte les rouleaux inférieurs N. Les écheveaux sont disposés sur les rouleaux EN et tendus; l'appareil est ensuite transporté, au moyen d'un dispositif convenable, dans le bac contenant le liquide mercerisateur. Au bout de 5', les leviers H, qui seuls sor-

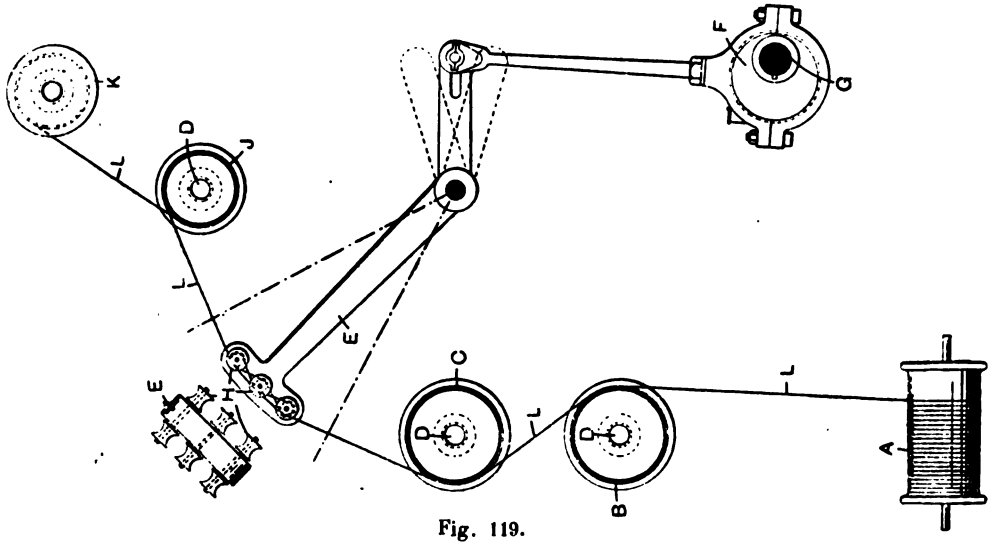


Fig. 119.

tent du bain, sont manœuvrés pour changer la position des filés. On prolonge l'immersion pendant 10' et transporte l'appareil dans les bacs à lavage.

Machine pour communiquer un lustre aux fils et filés textiles [*Rider*] (E. P. 10275, 5 mai 98-4 mars 99).

Le procédé est purement mécanique. Pour communiquer un aspect lustré aux fils, on les passe sur

Digitized by Google

des tambours chauffés et sur des rouleaux polisseurs. La figure 119 représente un appareil schématique ; les fils L passent de la bobine sur les cylindres BC à surfaces polies et chauffés à la vapeur, puis sur les rouleaux H (sans doute les tiges I disposées à l'extrémité du levier mobile E). Le filé passe ensuite autour de J, puis est enroulé sur la bobine K.

Appareil perfectionné pour tendre les filés, applicable au mercerisage [*Lowe*] (E. P. 2307, 20 janv. 98-28 janv. 99).

L'appareil qui, d'après Lowe, donnerait des résultats supérieurs aux autres machines, se compose d'une série de paires de rouleaux, dont la vitesse va en augmentant, et entre lesquels passent les filés.

Dans les figures 120-123, qui sont l'élévation, le plan et la section de l'appareil, les rouleaux AA' sont disposés en paires de même vitesse, et chaque paire possède une vitesse plus grande que la précédente, ce qui produit la tension. L'augmentation de vitesse des rouleaux est de 10 à 30 % de la vitesse des premiers rouleaux. Les filés passent d'abord dans le liquide mercerisateur, ou bien l'on répand celui-ci sur les premiers rouleaux par les tubulures C. Les rouleaux BB' (fig. 122) peuvent être perforés et servir à amener l'eau nécessaire au lavage.

Fig. 120.

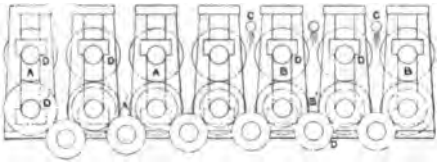
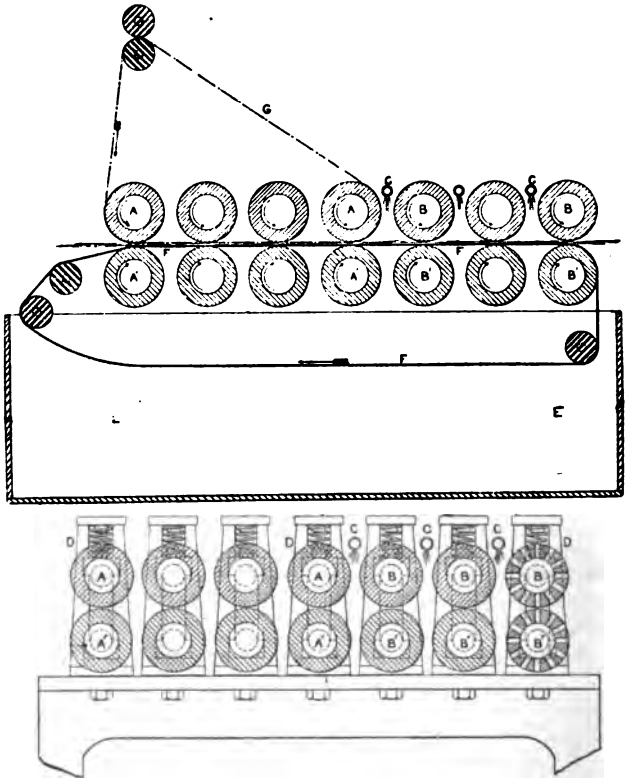


Fig. 121.



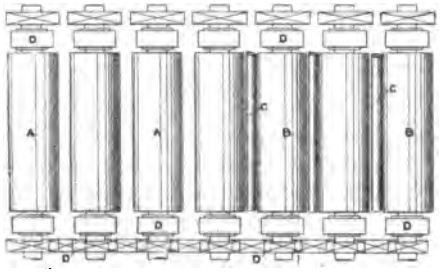


Fig. 122.

Fig. 123.

Le diamètre des rouleaux AA' varie de 1 à 9 pouces (1 pouce = 0 m. 0254) ; l'auteur préfère ceux de diamètre de 1 à 2 pouces pour les fibres non filées, et de 3 à 8 pouces pour les filés.

On peut obtenir les vitesses convenables en augmentant le diamètre des rouleaux.

L'appareil de la figure 120 convient aux filés doubles ou fortement tordus ; la figure 121, qui comprend un tablier élastique F, est destinée aux filés simples ou peu tordus. Pour les fibres en bourre, on ajoute un tablier G analogue à F, et qui passe sur les rouleaux supérieurs. Cette bande sans fin F peut être lavée dans la cuve E.

Voy. E. P. 17397, *R. G. M. C.*, , 5

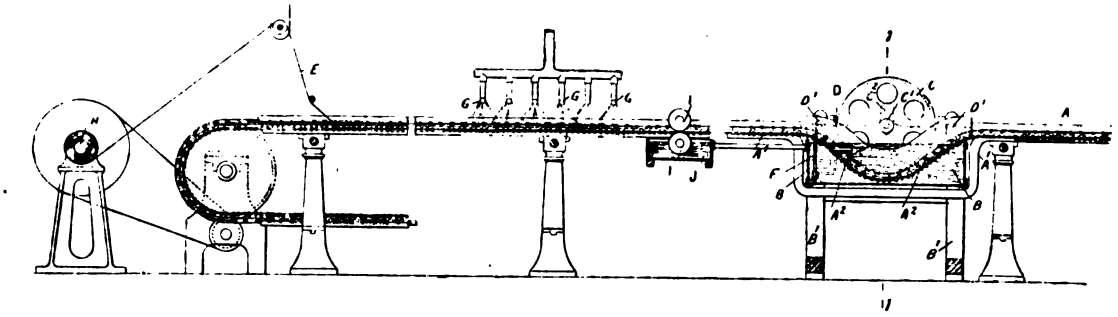
Perfectionn. aux appareils à merceriser les tissus cellulosiques sous tension [*Hamilton*] (E. P. 4067, 18 févr.-23 déc. 98, et E. P. 4556, 24 févr. 98-7 janv. 99).

Dans la machine (fig. 124), le tissu à merceriser sous tension est fixé sur deux chaînes parallèles ; il entre en A, et, guidé par les barres A^1 et les chaînes A^2, il passe dans une cuve B. Une cloison D (en verre ou porcelaine) oblige le tissu à rester dans le bain de soude caustique. A la sortie, les rouleaux I, ou simplement une lame F, enlèvent l'excès de liquide. On dispose en G une série de tubes perforés qui amènent de l'eau pour laver le tissu E. Celui-ci est ensuite détaché des épingles de la chaîne et enroulé sur H.

L'appareil figure 125 fait l'objet du second brevet ; on a supprimé la cuve B de l'appareil précédent, et le liquide mercerisant arrive par les tuyaux D^1, D^2, D^3

Digitized by Google

Fig. 124.



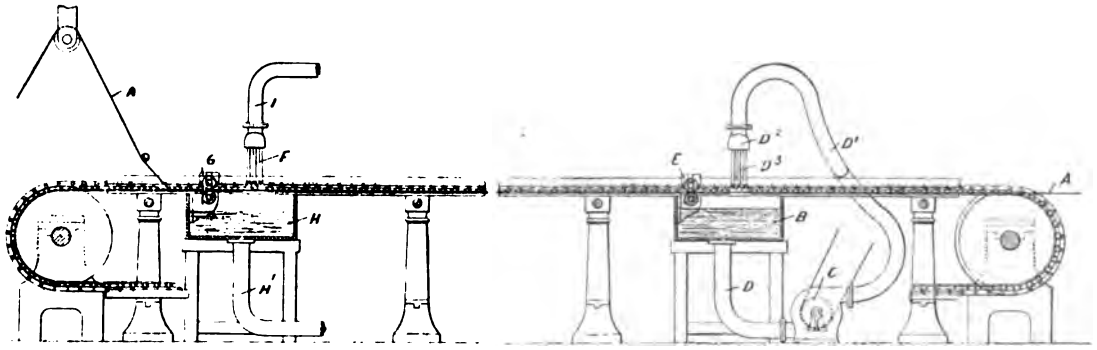


Fig. 125.

à la surface du tissu. L'excès de liquide recueilli en B est renvoyé, au moyen de la pompe C, à la partie supérieure en D^3.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Production de dérivés nitro-substitués d'ac. oxydiphénylamine sulfo [*Act. Gesell.*] (B. F. 286725, 11 mars-15 juin 1898).

En traitant par le dinitrochlorbenzène (**1.3.4**) ou l'*o.* ou *p.*-chlornitrobenzène sulfo, le *p.*-aminophénol ou ses ac. sulfo, on arrive à de nouveaux dérivés nitro-oxydiphénylamine sulfo qui teignent la laine et qui, traités par le soufre, donnent des colorants pour le coton.

Ex. I : 20 k. 2 dinitrochlorbenzène **1.3.4** sont dissous dans 200 lit. d'alcool; on ajoute une solution de 80 k. 9 *p.*-aminophénol *o.*-sulfo, 5 k. 5 carbonate de soude et 15 k. acétate de soude dans 100 lit. d'eau, et porte à l'ébullition quelques heures au réfrigérant ascendant. L'ac. nitré formé est en lamelles orangées teignant la laine en jaune-citron.

Ex. II : Action de l'*o.*-nitrochlorbenzène *p.*-sulfo sur le *p.*-aminophénol.

Ex. III : Action du *p.*-nitrochlorbenzène sur le *p.*-aminophénol.

Ex. IV : Action de l'*o.*-nitrochlorbenzène *p.*-sulfo sur le *p.*-aminophénol *o.*-sulfo.

Ex. V : Action du *p.*-nitrochlorbenzène *o.*-sulfo sur le *p.*-aminophénol *o.*-sulfo.

Préparation de dérivés halogénés de la série de l'anthracène et de matières colorantes en dérivant [*Bayer*] (B. F. 286684, 10 mars-13 juin 1899).

On délaye 20 k. de **1.5**-diaminoanthraquinone dans 100 k. chloroforme ou acétique glacial et fait passer un courant de chlore. Le produit est filtré et mis à cristalliser dans le nitrobenzène.

On peut aussi bromer avec 53 k. de brome pour 20 k. de produit.

Les nouveaux dérivés halogénés sont transformés en colorants à l'aide du sulfurique fumant.

Ex. : 50 k. bromure de **1.5**-diamino-anthraquinone, 500 lit. SO^4H^2 à 40° B. sont chauffés à 110-120° C. Il y a un vif dégagement de brome; après 2 h., on verse dans l'eau bisulfitée, chauffe au bouillon et filtre. Le colorant est une pâte violet noir se dissolvant dans l'eau en violet et dans les alcalis en bleu pur. Il teint en bleu la laine chromatée et en bleu rouge la laine ordinaire.

On peut opérer en présence d'ac. borique et ne pas isoler le produit halogéné, que l'on transforme directement en colorant.

Fabrication de l'ac. mono-acétyldiamino-diphénylamine sulfonique et ses homologues [*Cie Par.*] (B. F. 286071, 10 mai-13 juin 1899).

L'acide s'obtient d'après la D. P. 86250 par l'ébullition des solutions aqueuses de la *p.*-phénylènediamine et du nitrochlorbenzène sulfo en présence d'acétate de soude et réduisant le produit obtenu. En partant de l'acétyl *p.*-phénylène diamine, il y a saponification et on retombe sur l'acide.

Au contraire, en opérant sous pression à une température élevée, il n'y a pas saponification.

Ex. : 2 k. 6 *p.*-nitrochlorbenzène *o.*-sulfonate de Na sont dissous à chaud dans 20 lit. d'eau avec 1 k. 36 d'acétate de soude et 1 k. 56 d'acétyl *p.*-phénylène diamine, et on chauffe le tout 8 h. à 150° C.

Le dérivé acétylé obtenu ne précipite pas par l'acide acétique; ce qui le différencie de l'acide nitré non acétylé. On peut l'isoler par le sel marin, mais il est préférable de réduire la masse par le fer ou le zinc en solution acétique.

Digitized by Google

Le dérivé aminé sert à la fabrication de couleurs azoïques.

Production du dinitrochlorbenzène symétrique et nouvelle chlor-*m*.-phénylène diamine qui en dérive [*Act. Gesell.*] (B. F. 286888, 16 mars-20 juin 1899).

On transforme aisément le *m*.-dinitrobenzène en un dérivé chloro substitué en le traitant à l'état fondu à 100° C., par le chlore, en présence de chlorure ferrique qui sert de véhicule au chlore. Quand la masse a augmenté du poids correspondant à 1 atome de chlore, on la laisse se solidifier et on fait cristalliser le dinitrochlorbenzène symétrique dans l'alcool; il est en aiguilles blanches fusibles à 59° C.

Par réduction, on obtient l'ac. chloro-*m*.-phénylène diamine qui fond à 100-103° C. Elle sert à la préparation de colorants et comme développateur en teinture, elle fournit des nuances vert noir.

MATIÈRES COLORANTES.

ANTHRACÈNE. — **Préparation de nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène** [*Bayer*] (B. F. 266999, add. du 8 mars-16 juin 99).

Emploi de l'électricité pour la réduction des dinitroanthrarufine et dinitrochrysazinedisulfo. Le courant a environ 300 ampères par mètre carré, la température est de 90° C.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Préparation de matières colorantes contenant du soufre** [*Geigy*] (B. F. 286571, 6 mars-9 juin 1899).

On chauffe avec du soufre à 200-250°C. du *p*.-aminophénol mélangé à l'un des corps suivants : 1° Benzidine et homologues, dérivés nitrés ou chlorés; 2° Bases acétylées; acétanilide ou dérivés nitrés, halogénés, nitro-halogènes, sulfoconjugués, etc., etc.; 3° Dérivés formylés ou oxalylés des corps ci-dessus; 4° Combinaisons aminoazoïques; 5° Phénol et dérivés, etc., etc.

Ex. : On chauffe à 200-210° C. en remuant 22 k. *p*-aminophénol, 13 k. 5 acétanilide et 22 k. de soufre. Le colorant, après purification, teint directement le coton en noir verdâtre, qu'une oxydation transforme en noir intense et solide.

Préparation de nouvelles matières colorantes substantives noires [*Poirier*] (B. F. 286003, 16 févr.-23 mai 99).

Dans l'action du soufre et des sulfures alcalins sur le *p*.-aminophénol, on obtient des résultats « différents et inattendus » si on mélange au *p*.-aminophénol de l'α-naphtol, de l'*o*.-phénylène-diamine, du triaminobenzène, etc.

Ex. I : 1 p. *p*.-aminophénol, 1 p. 2 α-naphtol et 3 p. soufre sont chauffées 3 h. à 200°; on laisse refroidir, ajoute 8 p. sulfure de sodium et chauffe à nouveau 3-4 h., à 180-200° C.

Le colorant obtenu serait d'un noir plus franc que celui dérivé du *p*.-aminophénol; l'α-naphtol seul donne un faible colorant brun.

Ex. II : Dans 2 p. 5 de soufre fondu, à 160° C., on introduit 1 p. *p*.-aminophénol, 1 p. 45 *o*.-nitramine et chauffe à 180-200°. On introduit alors 8 à 10 p. sulfure de sodium et continue à chauffer 3-4 h. à 180-210° C. Le produit obtenu serait d'un noir plus franc que celui de *p*.-aminophénol seul.

Ex. III : 1 p. *p*.-aminophénol, 1 p. triaminobenzène **1. 2. 4.**, 2 p. soufre et 8 p. sulfure de sodium.

Production d'un colorant noir direct pour coton [*Act. gesell.*] (B. F. 283559, add. du 10 mars-16 juin 99).

On remplace l'oxydinitrodiphénylaminesulfo par ceux obtenus par l'action sur le *p*.-aminophénol du *p*.-nitrochlorbenzène (**4. 1. 2.** ou **2. 1. 4**).

Ou encore sur le *p*.-aminophénol *o*.-sulfo des *o*.-nitrochlorbenzène ou *p*.-nitrochlorbenzène *o*.-sulfo.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE. — **Système perfectionné de projecteur-disperseur des liquides utilisés dans la teinture, l'apprêt, l'impression et le blanchiment** [*Duverger*] (B. F. 285133, 20 janv-26 avril 99).

Résumé. — 1° Un système d'appareil projecteur-disperseur des liquides, utilisé dans la teinture, l'apprêt, l'impression et le blanchiment, résultant de la

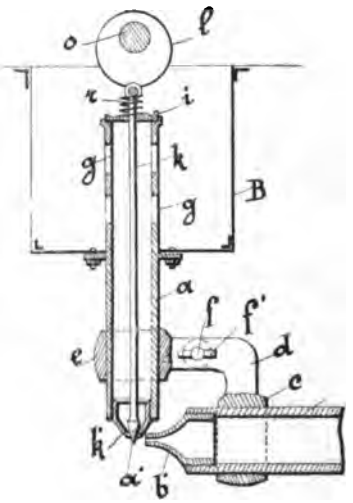


Fig. 126.

combinaison d'un tube souffleur *b* avec un tuyau *a* amenant lesdits liquides d'un réservoir supérieur, sous une faible pression, en regard d'un tube souffleur; ledit tuyau *a* étant pourvu d'un organe de débouchage à la main ou mécanique du jet remplissant à la fois le rôle d'obturateur ou lié à un obturateur constitué soit par un couvercle, soit par une calotte perforée; lesdits tuyaux *a* et *b* étant montés rigidement sur un support *d* ou articulés sur ce support de façon à prendre telle inclinaison qu'on désire, l'un par rapport à l'autre, et étant au besoin pourvus de becs amovibles *a' b'*. Comme décrit et représenté (fig. 126 et 127).

2° Dans un procédé de pulvérisation et vaporisation des tissus par application de rangées d'appareils projecteurs-disperseurs, la disposition ou de ces rangées ou de un ou plusieurs de ces appareils sous des inclinaisons variées, de façon à projeter simultanément ou successivement sur un même point du tissu des liquides différents, et spécialement ceux qui ne peuvent ordinairement se mélanger, en vue de faciliter leur brassage et leur incorporation.

Digitized by Google

3° La réalisation de ce procédé, de préférence dans des chambres closes, et spécialement l'application dans ces chambres de rouleaux creux fixes

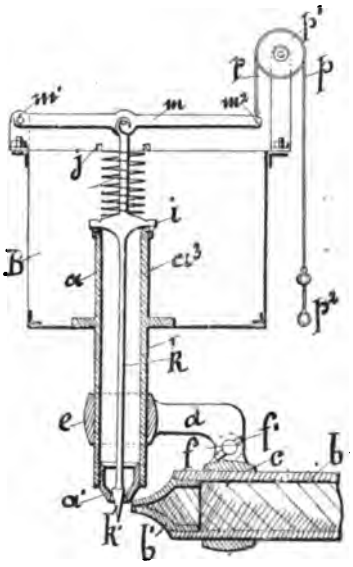


Fig. 127.

ou mobiles, perforés, en relation avec des appareils d'aspiration, lesdits rouleaux étant fendus ou percés en regard des parties contre lesquelles s'appuie le tissu.

Cylindres en zinc modifié, pour l'impression des tissus et des papiers peints ainsi que pour le gaufrage et autres opérations analogues et procédé pour leur fabrication [*Dejey*] (D. P. 285036, 13 janv.-25 avril 99).

On fond en zinc une cheminée cylindrique creuse et on la monte sur un axe pour lui faire subir l'action d'un puissant laminoir. Le métal augmente de densité, son grain devient très fin, et sa dureté égale celle du cuivre, ainsi que son homogénéité. Les rouleaux en zinc modifié sont gravés, et ensuite cuivrés ou aciérés.

Addition du 10 févr.-25 mai 1899.

Cette addition a trait à la coulée des cylindres. Elle se fait en source — c'est-à-dire par-dessous — et, pour éviter l'action de l'air, on place dans le moule un tampon qui fait office de flotteur et monte avec le métal. Le moule est à développement, le noyau est fait avec du carton mince enduit de talc ou d'ocre.

La chemise ainsi obtenue est saine et sans soufflure; on la monte encore chaude sur un axe en fer de 0m,10 de diamètre et conique (4 mill. par mètre) de 2 mètres de long. Le bloc ainsi emmanché est soumis, à chaud, à une forte compression.

APPRÊTS. — **Nouvelle machine à gommer les tissus d'envers, sans pression et sans doublier** [*Leveugle*] (B. F. 285153, 21 janv.-28 avr. 99).

Le bâti A (fig. 128) porte un rouleau R en bronze gravé, et un autre au-dessous R′ en fonte recouvert d'une fine toile; ce dernier est amovible et la pression

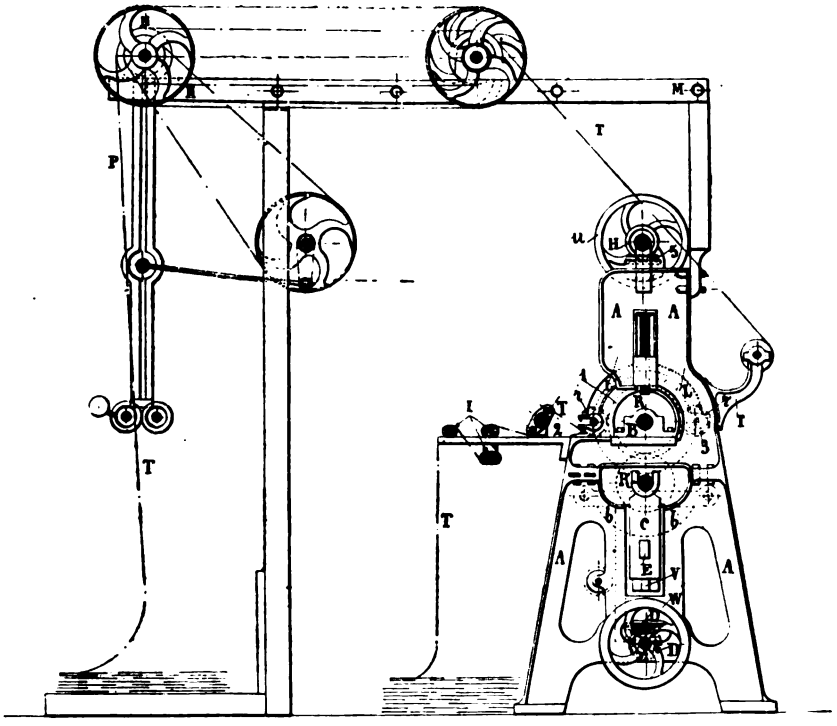


Fig. 128.

entre les deux rouleaux se règle à volonté. Deux autres rouleaux *r* et *r′* portés sur deux demi-lunes mobiles LL sont entraînés dans le mouvement du rouleau gravé R par un engrenage l. R′ tourne dans un bac à gomme *b* fixe ou mobile.

Le tissu T passe dans l'embarrage I, et entre dans

Digitized by Google

la machine. Son envers vient s'appliquer, au moyen des rouleaux de contrainte *rr'*, sur le rouleau gravé R. Les mouvements et diamètres des rouleaux R, *r* et *r'* sont établis de façon que le tissu ne glisse pas sur R, mais se développe.

A la même vitesse, R reçoit la gomme de R' et, suivant la pression, le rouleau gravé gardera plus ou moins de gomme qui se déposera à l'envers du tissu. Le rouleau fournisseur R est garni d'une toile dans toute sa largeur; on peut donc gommer. sans précaution spéciale, des tissus de différentes largeurs.

Innovation dans les apprêts [*Gassmann*] (B. F. 285194, 23 janv.-28 avr. 99).

1° On foularde en albumine, sèche à basse température et coagule par un court vaporisage.

2° On foularde le tissu en albumine, gélatine, colle ou autre substance coagulable à l'aldéhyde formique; on sèche et passe en bain d'aldéhyde, on décatit en présence de vapeur d'aldéhyde.

3° On foularde en bain froid d'un colloïde et d'aldéhyde formique bisulfité, on sèche à 80° C., décatit et vaporise.

Perfectionn. dans la préparation des solutions pour rendre imperméables les fibres et les tissus [*Taylor*] (B. F. 285245, 24 janv.-1er mai 99).

Les solutions imperméabilisantes se préparent :

1° En dissolvant 1635 gr. de sulfate dans 11 l. 25 d'eau et ajoutant 2800 gr. d'acétate de plomb dans 11 l. 25. Le sulfate de plomb séparé, on ajoute une solution *très diluée* de tannin (64 gr. dans 22 l. 5 d'eau).

2° On dissout 1635 gr. sulfate d'alumine dans 11 l. 25 d'eau et 1300 gr. d'acétate de chaux dans 11 l. 25 d'eau; on sépare le sulfate de chaux et ajoute 64 gr. de tannin dans 22 l. 5 d'eau.

Fabrication de produits cellulosiques d'une grande solidité et à l'aspect soyeux au moyen de la cellulose séparée d'un dissolvant ou au moyen de l'hydrocellulose [*Fremery et S. Urban*] (B. F. 286692, 10 mars-13 juin 1899).

Nous revendiquons :

Un procédé de fabrication de produits cellusoïques solides et brillants, au moyen de la cellulose séparée par précipitation de son dissolvant ou au moyen de l'hydrocellulose ou de l'amyloïde, procédé consistant à faire sécher ces produits après leur fabrication à une température qui ne dépasse pas 40° soit dans le vide, soit dans un courant d'air énergique, le tout en principe comme décrit ci-dessus et dans le but spécifié.

BIBLIOGRAPHIE

JAUBERT (**Georges-F.**), docteur ès sciences. — **Les matières colorantes azoïques**. Petit in-8 (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). —Broché, 2 fr. 50; cartonné, 3 fr. — Chez Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris.

Cet aide-mémoire, qui fait suite au volume publié récemment par l'auteur sur l'*Industrie du goudron de houille*, est destiné à donner une idée exacte de l'importance des matières colorantes azoïques. Il est divisé en colorants aminoazoïques, colorants oxyazoïques, colorants azoïques teignant sur mordants, colorants polyazoïques, colorants substantifs et colorants dérivant de bases diverses.

L'auteur a employé comme mode de représentation le système de tableaux inauguré il y a quelques années, en Allemagne, par Julius, Schultz et Julius, et Hehne, puis en Angleterre par Green.

Cette monographie très complète des matières colorantes azoïques est précédée de deux courts chapitres sur les colorants nitrés et sur les colorants azoxyques.

Cet aide-mémoire trouve ainsi sa place marquée dans toutes les bibliothèques des laboratoires, aussi bien ceux des savants que ceux des industriels.

CORRESPONDANCE

M. Léon Lefèvre, Paris.

Je vous prie de bien vouloir faire insérer, dans le prochain numéro de votre journal, l'*errata* suivant :

« Le blanc PL indiqué n'est pas celui de M. Pluzanski, mais modifié dans le but de le rendre plus pratique ; en place de 3 l. 1/2 soude caustique, lire 1 l. 1/2. Le blanc Pluzanski, tel qu'il a été indiqué dans la circulaire de la maison Cassella, est le suivant :

2360 gr. épaississant adragante 65/1.
2000 gr. ac. tartrique.
2000 gr. eau.

920 gr. potasse.
1320 gr. NaOH 45°B.

3400 gr. épaississant adragante 65/1.
2400 gr. $SnCl^2$.
1200 gr. Soude Solvay.

2000 gr. acétate de soude.
200 gr. oléine.
200 gr. térébenthine.

« En vous priant, etc.

« Dr L. Caberti. »

CAMILLE KŒCHLIN

Par M. Albert SCHEURER

Nous commencerons dans notre prochain numéro cette intéressante biographie d'un des chimistes qui ont le plus innové dans l'industrie des toiles peintes. Écrite par un homme dont la compétence et la science font autorité en la matière; elle présente le plus grand intérêt non seulement en faisant revive une physionomie des plus curieuses, mais encore par les travaux techniques de Camille Kœchlin qui y sont passés en revue et analysés.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

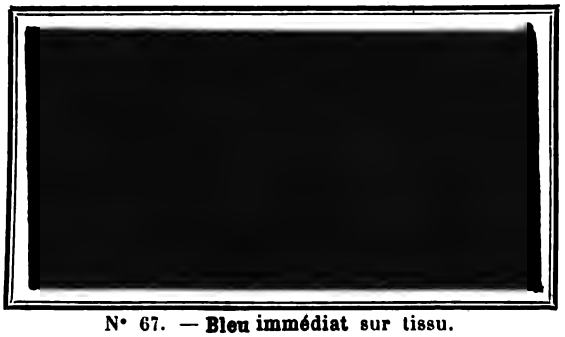
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 32. Tome III. 1er Août 1899.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° X.

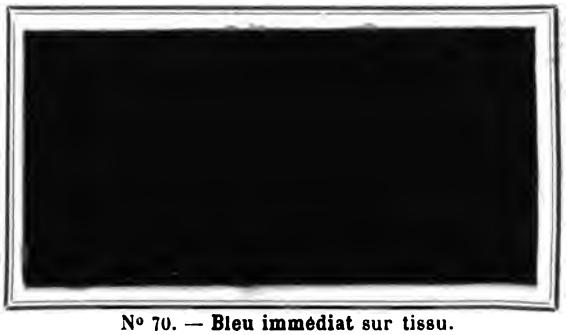
Noir et Bleu immédiats (*Canella et Manufacture Lyonnaise*).



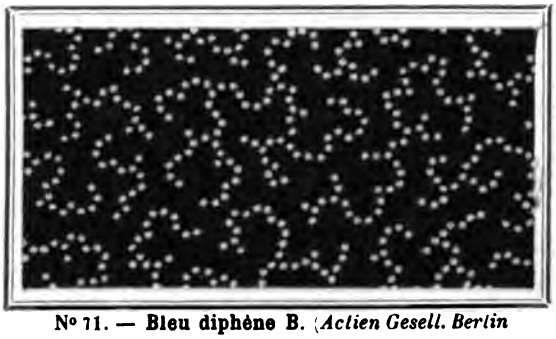
N° 67. — **Bleu immédiat** sur tissu.

N° 68. — **Bleu immédiat** sur filés de coton.

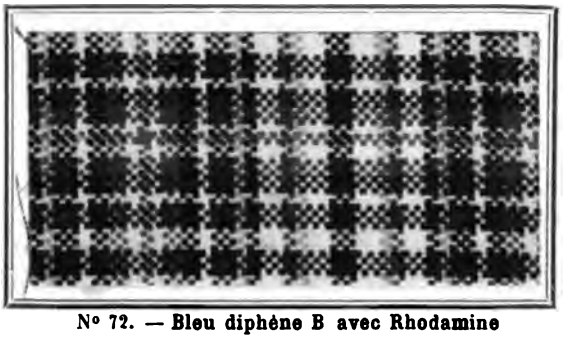
N° 69. — **Bleu immédiat** sur filés de coton.



N° 70. — **Bleu immédiat** sur tissu.



N° 71. — **Bleu diphène B.** (*Actien Gesell. Berlin et Lucien Picard*).



N° 72. — **Bleu diphène B avec Rhodamine** (*Actien Gesell. Berlin et Lucien Picard*).

N° 73. — **Noir Colombia FF extra** sur doublure (*Actien Gesell. Berlin et Lucien Picard*).

N° 74. — **Noir direct 2 B** (*Farbenfabriken. v. F. Bayer*).

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année — N° 33. — Tome III — 1er septembre 1899

NOTICE BIOGRAPHIQUE SUR LA VIE ET LES TRAVAUX DE CAMILLE KŒCHLIN

Par Albert SCHEURER.

Camille Kœchlin naquit à Mulhouse le 6 mars 1811 et y mourut le 11 juin 1890.

Écrire sa vie reviendrait à faire l'histoire de l'impression depuis le premier tiers de notre siècle.

Les traditions de famille, le goût des sciences et des arts, un esprit de recherche appliqué sans cesse aux adaptations industrielles, aux perfectionnements des procédés anciens, à la création de méthodes nouvelles ; une carrière très longue, secondée par l'entrain passionné d'un chercheur que la vieillesse surprit en pleine possession de son activité et de ses forces intellectuelles, tout, chez Camille Kœchlin, était fait pour incarner en sa personne cette industrie de l'indienne dont il connaissait, mieux que qui que ce soit, et l'histoire et les secrets.

Fils de Daniel Kœchlin-Schouch, qui s'était fait, grâce à ses découvertes, dans l'impression, une place de tout premier ordre, arrière-petit-fils de Samuel Kœchlin, dont la maison fut le berceau de l'industrie cotonnière en Alsace et l'origine de la fabrication de l'indienne en France (1), il était né dans le milieu même où devaient se développer ses brillantes qualités. Élevé dans la fabrique, il en avait battu, dès l'enfance, tous les recoins, en savait toutes les pratiques; entouré de perpétuelles leçons de choses, il s'était fait de ce milieu une seconde nature.

Il eut la bonne fortune d'avoir un père assez clairvoyant pour lui faire faire de fortes études.

Daniel Kœchlin, à qui nous devons la création d'une école de chimie à Mulhouse, comprenait que l'industrie ne pouvait vivre et se développer sans le concours des sciences. N'était-il pas arrivé lui-même, par l'instruction supérieure qu'il avait reçue, à faire une série de découvertes? Il est très remarquable de trouver, dans une famille d'industriels, cette idée si clairement arrêtée dès la fin du XVIIIe siècle, à une époque où la chimie au berceau ne pouvait donner que des promesses, et où l'empirisme des pratiques séculaires produisait à volonté des miracles que les hommes de science ne pouvaient expliquer.

Cette grande intelligence des choses du métier unie à des vues d'ensemble sur l'avenir est une des marques caractéristiques de la dynastie des Kœchlin, qui rappelle les Alde et les Elzévier et qui vient de perdre dans Horace Kœchlin, dont nous portons encore le deuil, l'un des plus brillants de ses chainons.

L'histoire de cette famille d'indienneurs, faite au point de vue de l'origine et du développement d'une seule et même industrie, fournirait une page suggestive sur l'énergie de cinq générations appliquées au même but, et l'on serait émerveillé de la somme d'idées, d'efforts, de créations, produits par cet ensemble d'hommes intelligents et assez instruits pour s'assimiler tous les progrès et les traduire par de brillantes applications.

Daniel Kœchlin avait été l'élève de Fourcroy et l'ami de Vauquelin, il avait conservé dans le monde scientifique des relations qui ouvrirent à son fils Camille, dès son arrivée à Paris, où il commença ses études en 1827, un milieu intellectuel très propre à développer les aspirations qui le poussaient vers les sciences.

Bien orienté et prédestiné à la vie de fabrique, le jeune étudiant entra au laboratoire avec le parti pris d'apprendre pour appliquer. Cette spécialisation précoce amenait dans son esprit un double travail de classification qui lui apprenait à voir la chimie sous un jour particulier. L'idée théorique et l'idée pratique cheminant côte à côte, s'appuyaient l'une sur l'autre et se développaient mutuellement par des échanges féconds.

C'est dans ces conditions particulièrement heureuses qu'il fit à Paris ses débuts, en un temps où les fils d'industriels qui préludaient aux travaux de l'usine par de fortes études étaient rares. En 1829, après deux années de laboratoire, il prépare avec Barruel le cours de Thénard à la Sorbonne et suit le cours de Clément Désormes.

A cette époque, le Quartier Latin offrait une physionomie différente de celle que nous lui connaissons maintenant. Le nombre des étudiants était plus restreint, leurs points de contact plus fréquents, la camaraderie plus développée. Il y régnait, peut-être plus vivant qu'aujourd'hui, un esprit public qu'attisaient les leçons et les doctrines des Guizot, des Villemain, des Cousin.

Au milieu de ce foyer intellectuel intense, un

(1) Penot, Notice nécrologique sur Daniel Kœchlin-Schouch (*Bulletin de la Société industrielle*, 1872).

Digitized by Google

jeune homme, curieux de toute chose, ne pouvait manquer de s'assimiler avec rapidité les méthodes les enseignements, les principes des maîtres. Les élans de la jeunesse des écoles vers un idéal de justice et de liberté, que les circonstances politiques du moment n'étaient pas faites pour calmer, avaient trouvé dans Camille Kœchlin un terrain bien préparé.

Les arguments les plus pressants et les meilleurs conseils d'un père inquiet, transmis à distance par la poste, ne pouvaient trouver grâce devant l'irrésistible courant d'idées qui emportait ces jeunes esprits vers un avenir jugé par eux plus conforme au génie du pays.

On lui prêchait la prudence, à lui que son oncle Nicolas emmenait à douze ans dans les montagnes des Vosges où se tramait la conjuration de Belfort. On l'exhortait au calme et à la tranquillité, lui qu'on avait élevé dans l'admiration du colonel Caron et qui, à peine débarqué à Paris, était devenu l'ami de Raspail.

Ces remontrances étaient acceptées avec l'apparente docilité d'un fils qui ne veut pas inquiéter ses parents.

L'occasion ne mit pas sa conscience entre l'obéissance qu'il devait à son père et les élans de son cœur. En juillet 1830, Cam. Kœchlin se trouvait chez Thomson à Primrose. Il y fit son entrée dans l'industrie et commença cette longue série d'études qui ne devait se terminer qu'à sa mort.

Avant sa rentrée dans sa ville natale, où il était appelé à fournir la partie la plus brillante de sa carrière, nous le trouvons en Angleterre, en Normandie, en Alsace, en Russie.

Comme les artisans qui faisaient leur tour de France, il fit son tour d'Europe, long voyage de plus de vingt ans, pendant lesquels il connut toutes les pratiques de son métier.

Pourquoi n'entra-t-il pas dans la maison paternelle, pourquoi demeura-t-il si longtemps à l'étranger, alors que son père possédait une des fabriques les plus renommées pour la perfection de ses produits ? C'est un secret qu'il n'est plus possible de pénétrer. Bien que sa place y fût marquée, on peut supposer qu'il voulait, avant tout, voler de ses propres ailes et que son esprit inventif et son caractère indépendant ne se seraient pas accommodés d'une tutelle qui commandait le respect, dû à la fois au talent, à l'âge et au chef de famille.

Cette longue odyssée, pendant laquelle il n'a cessé d'entretenir avec son père une correspondance suivie, et, fort heureusement pour l'histoire de l'indienne, conservée tout entière, ne se termine qu'en 1852 par son entrée dans la maison Steinbach-Kœchlin, dont son frère Alfred était un des chefs.

En 1837, il est à Glasgow chez Hontheith. En 1836, à Cernay, associé avec C. Favre; en 1840, à Jouy; en 1842, au Houlme, dans la maison Veuve Schlumberger-Rouff; en 1845, dans celle de Déruque, et sur le point de partir pour la Russie où il devait rester sept ans chez Koloubiatnikoff.

Enfin, sorti de la maison Steinbach-Kœchlin en 1872, il entra chez MM. Frères Kœchlin et se retrouva ainsi dans la maison paternelle qu'il ne quitta plus jusqu'à sa mort.

Camille Kœchlin conserva jusqu'au dernier jour son intelligence vive et éveillée, son œil exercé par l'observation journalière des couleurs, son esprit d'une tournure imprévue, originale et pleine de saveur.

Ses réflexions étaient parfois empreintes d'une certaine causticité; il saisissait le ridicule dans sa pensée plus que dans la forme et s'amusait des travers qui laissaient apparaître soit un défaut d'instruction, soit un manque de finesse. Très dévoué à ses amis, il se montrait paternel vis-à-vis de ses inférieurs.

La grande patience qu'il avait l'habitude d'appliquer dans toutes ses recherches le portait à l'indulgence. Ceux qui ont travaillé sous ses ordres savent combien il était bon et obligeant. Il aimait les petites gens, les pauvres, et s'imposait, en leur faveur, des sacrifices souvent hors de proportion avec ses moyens. C'est un des traits de son caractère.

Il ne s'est jamais départi de ses habitudes matinales, son travail commençait dès le réveil; toujours à la piste de quelque réaction nouvelle, il se montrait pressé d'en étudier les résultats et il le faisait avec une impatience d'enfant, car il avait conservé l'impression vive de la jeunesse qui se laisse séduire par l'art de l'inventeur, plus que par la valeur intrinsèque de ses découvertes.

Ses essais, il les faisait lui-même, allant pour réaliser l'équilibre parfait de ses recettes — équilibre qui est un art — jusqu'à préparer lui-même des portions de couleurs, rôle que l'on abandonne généralement à des contremaîtres.

Il étudiait ses couleurs avec un soin dont le fait précédent donne la mesure; dans ces études, se fiant plus à l'expérience directe qu'aux conclusions théoriques, il procédait à coups multiples d'essais. Il n'est pas à dire pour cela que la théorie fût exclue de ses travaux ; au contraire, il s'en servait beaucoup et s'appuyait surtout sur la chimie qu'on enseignait au temps de sa jeunesse et qu'il connaissait à fond; mais il ne la faisait intervenir que dans les grandes lignes et ne lui demandait que des points de départ, laissant à la pratique le soin de régler les questions de détail.

Les nouvelles théories chimiques ne lui paraissaient pas assises sur des bases indiscutables, il avait d'amères railleries pour les radicaux hypothétiques et les résidus tels que l'oxhydryle : « Qu'on me montre, dans un verre à pied, de l'oxhydryle..., de l'oxhydryle d'animal...? ». La Bubuline de Morin l'égayait : « Cette désignation enrichit encore le chaos des noms de la chimie organique, qui bientôt permettra de confondre les chimistes d'aujourd'hui avec les médecins de Molière. »

Il s'était acquis une notoriété considérable et il n'est guère de chimiste célèbre qui, de passage dans notre pays, ne se soit arrêté à Mulhouse pour le voir, tant sa réputation, sortie du domaine de l'atelier, avait attiré l'attention du monde savant et avait fait de lui une personnalité qu'il était impossible d'ignorer.

Mais son extrême modestie ne laissait percer aucune prétention, bien qu'il affirmât, avec conviction, d'une façon très formelle, les faits dont il avait reconnu l'authenticité ; et on le retrouvait toujours pareil à lui-même, aussi bien au comité de chimie, dont il était un des membres les plus fidèles, que dans l'intimité.

Il avait l'habitude de réunir chez lui, chaque mois, à la sortie du comité, quelques-uns de ses collègues auxquels se joignaient son fils Horace et ses filles, ses gendres ou d'autres membres de sa famille ; dans ces réunions intimes, dont tous ceux qui y étaient admis ont conservé les plus charmants souvenirs, on causait des actualités, du passé et surtout de l'avenir ; cette immense inconnue l'intéressait plus que tout le reste et piquait sa curiosité à un point extra-

Digitized by Google

ordinaire chez un vieillard. Les théories philosophiques, politiques et sociales allaient leur train ; on était frappé de la tournure jeune et originale qu'il savait leur imprimer. Ses aperçus plein d'imprévu, rarement exempts de sarcasme et qu'il énonçait brièvement, avec des pauses pendant lesquelles il cherchait le mot destiné, comme un vêtement, à envelopper sa pensée, en lui conservant toute sa verdeur, joignaient à une certaine bizarrerie drôle des traits saisissants de vérité.

Ces mêmes traits se retrouvent dans sa correspondance. Voici deux lettres qu'il écrivait à M. Scheurer-Kestner ; l'une répondait à l'envoi d'un résumé de travaux exécutés sur la combustion de la houille, l'autre à celui d'une conférence faite sur Nicolas Leblanc, devant la Société chimique de Paris.

« *Mulhouse, le 24 juin 1888.*

« *Cher ami,*

« *Si vous aviez le mérite d'être de 1811, comme moi et comme peu d'autres, vous connaîtriez peut-être les désagréments auxquels expose la perte successive de tous les sens.*

« *Aujourd'hui, j'en accuse celle de la mémoire et celle de la valeur du temps, pour vous prier d'en vouloir à ces moteurs de ma négligence, à vous remercier de l'hommage de vos publications sur la combustion de la houille. Pour résoudre des questions pareilles, il faut, outre le savoir-faire scientifique, une appréciation de la valeur de cette pierre à chauffer sur laquelle repose l'industrie. Je n'aurais jamais eu votre patience ni votre amour de ce côté, si important, de l'économie de cette matière première, d'autant plus que j'aspire au moment où elle sera reléguée parmi nos combustibles préhistoriques et remplacée par des gaz.*

« *Qu'est-ce qu'un chauffage avec des blocs qui exigent tous une autre taille pour être dévorés, et qui, à l'état même, sont les meilleurs extincteurs du feu. Puis, quelle sauvagerie de mettre l'eau en ébullition avec de la benzine, de l'aniline, de l'anthracène, de la naphtaline, de l'ammoniaque, etc., etc... Convenez que la civilisation a à donner un rude coup de balai à cette révolution.* »

« *Mulhouse, le 24 juin 1881.*

« *Cher ami,*

« *Je vous remercie de vos intéressantes communications, autant que vous pouvez remercier votre constitution de laisser à votre tête encore des parcelles libres pour des travaux de cette importance. Votre conférence (sur Nicolas Leblanc) devrait figurer dans nos Bulletins comme exemple d'ingratitude pour le savant.*

« *Quant à la combustion des pyrites, un fait m'intrigue. Puisqu'il se forme du* SO^3, *pourquoi laisser échapper d'autres personnages que ledit* SO^3 *de vos fours. Pourquoi ces ascensions en Glower, en Gay-Lussac, voire même en tour de Thann (celle-là vous montre, par sa position, l'usage qu'il faut en faire)* (1), *pour n'aboutir en fin de compte qu'à du sulfate plombique ! Ces complications, ces sauvageries, m'empêchent d'avoir pour votre industrie l'adoration que vous avez.*

« *A l'occasion de vos débats sur le scrutin de liste, pourquoi ne proposez-vous pas pour la Chambre un mode d'élection pareil au vôtre* (2). *Cela serait une Chambre perpétuelle et qui vous mettrait à l'abri de ces solutions de continuité dangereuses. On est toujours dans les transes pendant vos vacances.*

« *En attendant le plaisir de ces réponses verbales, sous peu, sans adieu, etc...*

« CAM. KŒCHLIN. »

(1) Allusion à la tour renversée du château de Thann.
(2) Celui du Sénat.

Ses idées philosophiques étaient voltairiennes et, si parfois elles manquaient de fixité, c'est que le doute planait en maître au-dessus d'elles. Il a laissé quelques pensées, elles indiquent bien l'état d'un esprit chercheur, qui ne peut se nourrir d'hypothèses et qui, même dans le domaine moral des conceptions religieuses, éprouve le besoin de soumettre au contrôle de sa raison tout ce qui semble échapper aux grandes lois de la nature.

Voici quelques fragments de ces pensées, écrites en dehors de toute idée de publication :

« Après avoir été croyant, après avoir cru aux miracles, à tout le surnaturel, on peut revenir de ses erreurs, et alors on s'attribue des pensées supérieures. On n'est pas plus pour cela, c'est affaire de pure soustraction. Vous n'aviez pas ces croyances en naissant, on vous les a inculquées ; un raisonnement, que l'on a cru plus sain, vous a permis de vous en débarrasser, cela ne vous a remis qu'à votre point de départ. »

« ..... Chaque fois que l'homme veut traiter, approfondir des questions indéfinissables qui lui sont interdites, que la nature lui défend, son esprit, son imagination ne peut pas quitter son être davantage que l'escargot sa coquille. »

« ..... Si les morts revenaient, nos contemporains seuls nous intéresseraient, les anciens nous gêneraient, n'étant pas à la hauteur de nos connaissances. »

« ..... Je laisse un libre cours à mes idées : Malgré la vénération que je porte à l'Être que je crois être le créateur de tout, je ne crains pas, pour mettre au net mes idées, d'en former qui lui soient défavorables. Pourquoi me les laisserait-il former ? Il ne m'en punira donc pas ? Ce ne sont d'ailleurs pas des opinions par moi prises, mais uniquement une discussion de mes idées, discussion théorique qui m'est rendue d'autant plus curieuse que j'obtiens chaque fois pour résultat une opposition aux idées que l'on prend par raisonnement métaphysique. Cette opposition me paraît juste, l'idée me paraît juste, aussi je ne sais laquelle adopter, car je ne me sens guidé par rien qui me dise : Il faut que tu me prennes, moi plutôt que l'autre, car c'est celle que le Tout-Puissant t'assigne. »

« Oser bénir ! Qu'on ait des liquides qui bénissent, soit ; mais des hommes, des semblables, des pareils, cela ne s'admet pas. »

En 1880, Camille Kœchlin atteignit le cinquantième anniversaire de son entrée dans l'industrie. La Société industrielle, ses collègues, ses amis voulurent, en son honneur, donner une fête. Il fut impossible de le décider à accepter ce témoignage public d'estime, et l'on dut se borner à lui offrir une grande médaille d'honneur.

Le comité de chimie y ajouta un objet d'art qu'une délégation fut chargée de lui remettre. En même temps, on lui annonçait sa nomination au titre d'officier d'Académie.

C'est entouré de toute sa famille qu'il reçut les délégués. Il mit dans cette réception la simplicité qu'il apportait en toutes circonstances et se montra très touché de cette démarche dont il apprécia vivement l'intention.

Digitized by Google

Son ami, M. Scheurer-Kestner, retenu à Paris, n'ayant pu se joindre à ses collègues, Cam. Kœchlin lui écrivit le jour même la lettre suivante :

« *Mulhouse, le 20 juin 1880.*

« *Cher ami,*

« *Quoique je ne sois pas habitué aux grands honneurs, je me garderai d'invoquer ce défaut de pratique pour excuser mon silence envers ceux qui m'ont fait obtenir ces honneurs.*

« *Leur tâche était d'autant plus difficile qu'elle consistait à faire de rien quelque chose...*

« *Un beau jour donc, je me suis trouvé surpris par un véritable cyclone d'honneurs... Je savais qu'une médaille m'avait été votée, mais je ne m'attendais pas au splendide souvenir de mes collègues, ni au diplôme d'officier d'Académie... On est toujours très flatté et très ému de témoignages de ce calibre, mais à côté de ce sentiment, comment effacer celui qui vous empêche de croire ces témoignages mérités...*

« *Cher ami, on ne peut avoir tout réuni; à mesure qu'il arrive un bonheur, on perd un autre; les destinées s'engrènent avec cette justice. Ainsi, en même temps que ces derniers événements m'arrivaient, de tristes événements de famille les accompagnaient.* »

En effet, Mme Camille Kœchlin, alors à Vichy, dut rentrer en toute hâte, atteinte d'un accident grave. Le chagrin, occasionné par ce triste événement, auquel s'étaient ajoutées des préoccupations de famille, fut atténué par la rentrée dans la maison paternelle de l'une de ses filles, qui ne l'a plus quitté jusqu'à sa mort et qui l'a entouré, jusqu'à son dernier jour, des soins les plus affectueux.

Deux épreuves terribles l'attendaient : il perdit sa femme, puis, plus tard, Mme Ochs, sa fille aînée, pour laquelle il éprouvait une affection très vive.

Ces événements ne sont pas étrangers aux atteintes que subit sa santé; très ébranlée après la mort de sa fille, elle resta à jamais compromise.

Ses dernières années, pendant lesquelles il ne cessa de chercher un refuge dans le travail, sont marquées par plusieurs communications qu'il fit au comité de chimie.

Il ne s'occupait plus, alors, que de travaux de laboratoire. Une maladie de cœur s'était déclarée, dont l'allure donnait de sérieuses inquiétudes. Enfin, au commencement du mois de juin 1890, son mal prit une tournure inquiétante, et huit jours après il s'éteignit, à l'âge de 79 ans. Suivant son désir, il fut enterré civilement.

Avec lui disparaît une des figures les plus intéressantes de Mulhouse. Elle portait bien la marque de cette race d'hommes énergiques et tenaces qui, au cours de ce siècle, ont fait l'honneur du Haut-Rhin.

Travaux de statistique.

Nous devons à Camille Kœchlin des documents précieux sur l'historique des inventions qui, depuis l'origine relativement récente de l'industrie de l'impression, ont marqué les étapes successives de ses progrès et de son évolution.

Suivre pas à pas la genèse de cette industrie, voir par quels moyens elle est arrivée à produire les genres que ce siècle a vu éclore, déterminer la date des inventions, qui s'échelonnent sans interruption, d'année en année, était une œuvre bien faite pour tenter la curiosité d'un chercheur; et l'homme qui s'y est livré n'a pas trouvé le temps de penser à lui-même et n'a pas laissé à ses enfants la relation de ses propres découvertes.

Son grand travail sur l'*Histoire des applications du chrome* dans l'impression et dans la teinture, a paru à la date du 2 novembre 1853 dans nos Bulletins (XXV, 399). Il renferme la statistique des applications les plus importantes faites depuis le commencement du siècle dans le domaine de l'impression.

Il nous montre Lassaigne, attirant l'attention des teinturiers sur le chromate de plomb, et cette couleur, « le plus beau de tous les jaunes », appliquée dès 1818 par la fabrique de papier peint de Rixheim et dès 1820, par la maison Nicolas Kœchlin comme couleur enlevage, sur rouge turc, sur roses huilés, sur violet garancé; par Walter Crum comme orange de plomb destiné à enluminer le fond bistre au manganèse et en 1827 le fond gros bleu d'indigo; par Thompson ou Hargreaves ou Lightfoot comme vert solide associé au rouge turc, au puce garancé, au bistre manganèse et à d'autres fabrications.

Il passe en revue l'application faite par Basile, à Rouen, des propriétés oxydantes de l'acide chromique pour obtenir un mordant rouge enlevage sur bleu de cuve : l'oxydation du cachou au moyen de bichromate fait probablement par Camille Kœchlin, en 1834. Il semble cependant attribuer à son père la paternité de cette invention. L'oxydation des fonds puce et fonds noirs au campêche en est la suite naturelle.

Il mentionne ensuite les réserves au tartrate de chrome sous couleurs chromatées, les impressions changeantes et les couleurs conversion formées d'une matière colorante oxydable rendue acide venant toucher les couleurs au chromate, telles que l'orange, le jaune, le vert de chrome, et que l'on doit à Leitenberger; l'article de Gerber consistant en un fond gros bleu-indigo avec formes réservées couvertes d'un mille-raies cachou qui ne laisse aucune trace sur le bleu, effet obtenu par l'impression de cachou épaissi à la gomme et recouvert de l'impression d'une réserve au chromate qui se détache pendant le cuvage; l'application due à Mercer du jaune de chrome sur fond indigo bleu pâle associé parfois au rouge-lapis et tantôt saffloré, tantôt recouvert de fonds roses et jaunes d'application sillonnés de chromate de plomb convenablement épaissi et acidifié.

Enfin, ce même mémoire mentionne une série de découvertes et d'applications faites par Camille Kœchlin lui-même. On y trouve, outre le mordant de chrome destiné à la teinture, la combinaison de cet oxyde avec l'arsenic; un mordant de chrome alcalin; le mordançage de la laine en bichromate avec passage ultérieur en sulfite de soude; la propriété de l'oxyde de chrome de fonctionner comme mordant vis-à-vis d'autres oxydes; une application du chromate de bismuth; l'enlevage à l'acide chlorochromique; une couleur dans laquelle le chromate de plomb se trouve en solution alcaline; l'enlevage jaune sur bleu de Prusse uni, préparé en sel de plomb et surimprimé avec une couleur alcaline chargée de chromate de potasse; la propriété curieuse du nitrate de chrome, mélangé au sel d'étain, d'enlever le bistre de manganèse, en y substituant son oxyde; le chromate de potasse basique réservant le bleu solide; la fabrication associant le mordant rouge, le bleu et le vert solide, le jaune de chrome pur ou mélangé avec mordant de garance pour convertir le fer en réséda,

Digitized by Google

le puce en cannelle, le rose en orangé avec dégommage en chaux et magnésie pour prémunir les mordants d'alumine contre l'action délétère du passage en chaux, opération inévitable dans cette fabrication. Cet article fut attribué, par erreur, à Haussmann fils, qui ne le produisit que plus tard. Il figurait, en effet, à l'Exposition de 1834, dans les vitrines de Daniel Kœchlin.

A ces découvertes s'ajoute celle de la particularité que présente l'orange de plomb de se charger très peu dans les bains de teinture, moins que le chromate et infiniment moins que l'oxyde. Cette observation a été le point de départ d'un groupe de fabrication très important : les genres aurifères de la maison Steinbach-Kœchlin.

Le but principal de ce grand travail était de donner quelques explications sur un livre offert par Daniel Kœchlin à la Société industrielle en 1853 et renfermant une collection d'échantillons qui résumaient les fabrications tirées du chrome.

En 1836, cette collection fut complétée par une série de dix-huit échantillons déposés par Camille Kœchlin, dans un pli cacheté ouvert en 1871 (1), et représentant des genres créés par Daniel Kœchlin. Ce dépôt était accompagné d'une déclaration de cinq des principaux fabricants d'indienne du Haut-Rhin, attestant l'authenticité de ces inventions.

En 1860, parut dans nos Bulletins une note de Camille Kœchlin, établissant la date à laquelle la maison Frères Kœchlin a pratiqué la première injection de vapeur dans ses chambres d'aérage. Cette innovation remonte à 1833, bien que Daniel Kœchlin eût reconnu, dès 1827, dans le travail qu'il a publié sur le mordant rouge, la nécessité de *fixer* avec le concours de la chaleur et de l'humidité (2).

En 1880, il signale l'introduction, dans la maison Schæffer, Lalance et Cie, du système de vaporisage rapide de MM. Mather et Platt, et sa première application en Alsace.

En 1883, à propos d'un mémoire sur le rouge turc, on trouve une communication très intéressante de Camille Kœchlin, sur la façon dont on pratiquait autrefois l'huilage des tissus. Ce travail établit que c'est à Charles Steiner, de Church, que l'on a dû le procédé de rouge turc qui, avec ceux de MM. Cordier et Braun, servent d'intermédiaire entre l'ancienne méthode et la nouvelle inaugurée par Horace Kœchlin.

Mais la sollicitude de Camille Kœchlin ne se bornait pas, en fait de statistique, à la partie purement chimique de l'industrie de l'indienne. Il visait à léguer à nos successeurs, non seulement les étapes successives de sa genèse, mais encore les moyens de reconstituer, de toutes pièces, l'état général de notre milieu industriel, à quelque moment que ce soit de son existence.

Dans ce but, il proposa, en 1876, la création d'une Revue annuelle, mentionnant les faits et les découvertes industriels, scientifiques, commerciaux, artistiques, et qui devait contenir, outre les applications nouvelles, les prix des drogues, des combustibles, des fibres textiles, des tissus écrus et imprimés, celui des salaires, celui des machines.

Ces renseignements réunis par les différents comités de la Société industrielle devaient être classés et coordonnés sous forme de tableaux. On y eut trouvé, au même titre, les observations du comité des beaux-arts, sur les dessins et les genres reconnus pour avoir joui de succès pendant le cours de l'année, et des données fournies par le comité d'histoire et de statistique sur le mouvement de la population.

Ce programme, approuvé par la Société, était trop vaste et exigeait trop d'efforts pour être rempli. Il resta lettre morte, faute de courage et de temps. Il n'en indique pas moins, chez celui qui l'avait conçu, et qui se déclarait prêt à prendre une part active à son exécution, l'idée moderne que les progrès de l'avenir doivent s'étayer sur la connaissance du passé.

Un chapitre de l'histoire de la statistique du Haut-Rhin.

L'historique de l'indienne à Mulhouse, jusqu'en 1830, forme le chapitre XVI de la statistique du Haut-Rhin, publiée par la Société industrielle de Mulhouse en 1831.

En 1868, après l'Exposition de Paris, Camille Kœchlin eut l'idée de rééditer ce document si important pour l'histoire de l'impression, et de lui adjoindre une préface qui débute par une pensée philosophique :

« Supposer l'homme d'autrefois moins chercheur que l'homme d'aujourd'hui, serait une prétention aussi peu indulgente que peu justifiable. »

Camille Kœchlin aimait les aphorismes, il en faisait un art, comme de la chimie, qu'il a toujours maniée en artiste. Il recherchait ce qui frappe l'esprit et surtout les yeux. La chimie et la couleur lui semblaient inséparables, aussi cette science exerçait-elle sur lui un irrésistible attrait. Les mathématiques avec leurs déductions tirées des propriétés des nombres et des lignes lui paraissaient d'un ordre plus simple et moins élégant. Le mécanicien n'est pas épargné dans l'introduction qui précède la statistique :

« Je n'ai pas fait figurer parmi les perfectionnements certains écarts de prodigalité mécanique dans une industrie commandée par les atomes et non par les engrenages : tel ce système d'aérage dit *oxydation continue*, qui n'accorde pas trente minutes à la désacétification des mordants; telle la haute pression, complément de barbarie des manipulations du blanchiment; telle cette manie d'imitation pour l'organisation *à la continue*, quand, sous prétexte d'économie, elle s'installe aux dépens de la durée indispensable à la réaction... »

Pour donner une idée des progrès réalisés dans l'indienne, de 1830 à 1868, l'auteur de la préface se borne à énumérer les drogues qui, pendant cet inter-

(1) XLI, 1871, p. 227.
— Genre lapis riche avec réservage à mordant blanc, en fond bleu cuvé en indigo. Cinq échantillons.
— Genre fond rouge-turc enluminé riche (dit fond rouge-mérinos). Sept échantillons.
— Genre application du jaune de chrome et enlevage jaune de chrome sur différents fonds. Six échantillons.

(2) Je me permets d'ajouter, à cette occasion, que c'est en 1853 que M. Lefèvre réalisa, dans la maison Scheurer-Rott, à Thann, dont il était le chimiste, la première application du psychromètre pour régler les degrés de chaleur et d'humidité des fixages. Il fit construire un psychromètre d'Auguste, par Danger, place du Pont-Neuf, à Paris.

Des expériences très précises et très méthodiques lui permirent de déterminer la température et l'humidité qui conviennent le mieux à la fixation des mordants. Il s'arrêta à la température de 33° pour le thermomètre mouillé et de 36° pour le thermomètre sec (Réaumur).

Voir la note ajoutée à la fabrication noir rouge et maïs dans la fabrication « Aurifères ».

Digitized by Google

valle de trente-huit ans, sont venues s'ajouter à celles qui étaient employées antérieurement :

Fleur de garance, garancine, extrait de garance, laque de garance, cachou, albumine, caséine, gluten, outremer, murexide, pourpre français, vert Guignet, gris de fumée, silicate de soude, sel à bouser, dextrine, tannin, carmin d'indigo, extraits ou décoctions de bois de teinture, couleurs d'oxyde de chrome et sel de chrome, savon d'oléine, prussiate rouge, chlorate de potasse, glycérine, acide picrique, sulfate d'alumine, fuchsine, violet, bleu, vert, brun, noir d'aniline, coralline.

Procédés de bleu solide, de vert solide, de couleurs plastiques; procédés d'oxydation par le chlorate, par les sels de cuivre et le sel ammoniac; procédé de fixation, par le chromate, de garançage des maïs, couleurs de laine aux laques d'étain,... blanchiment au savon de colophane.

La lecture seule de cette nomenclature fait entrevoir l'espace parcouru en moins de quarante années sous l'impulsion des efforts des chimistes de l'époque.

Enfin, cette introduction se termine par quelques considérations générales sur la situation de l'indienne comparativement à ce qu'elle était au commencement du siècle.

LA COULEUR

Camille Kœchlin avait la passion de la couleur, plus que du coloris. Il l'aimait pour elle-même, mais il la voulait irréprochable, chimiquement pure, à l'état de chef-d'œuvre, on pourrait dire cristallisée.

Son œil, très affiné, saisissait du coup ces caractères partout où ils se rencontraient, et la vue d'une couleur parfaite lui procurait une jouissance esthétique comparable à celle d'un sculpteur en extase devant la plus belle production de son art.

« ... On admet, écrivait-il en 1854, dans son mémoire sur l'application du chrome, trois états principaux pour les matières colorantes organisées : avant, pendant et après la coloration, comme les phases de la maturité dans les végétaux, comme l'hématose chez les animaux. Le point de coloration maxima vers lequel tendent tous nos procédés, ce temps de saisie le plus brillant d'une couleur, quelle qu'ait été la méthode de sa production, ce point d'arrêt, ce moment, enfin, du plus grand éclat. énonce pour moi non seulement une condition physique remplie, mais, il me semble, la composition à proportion la plus équilibrée, la composition équivalente à la neutralité, celle seule que l'analyse devrait définir... — aux couleurs les plus belles, la composition la plus parfaite. »

Il avait horreur des tons rabattus et salis à plaisir que la mode des couleurs fanées avait mis en vogue il y a quelques années pour l'imitation des vieilles étoffes. Ce goût, dans lequel il voyait une maladie mentale, jouissait de la particularité curieuse de l'exaspérer, et il ne trouvait pas d'expression suffisante pour flétrir autant cette tendance morbide, en elle-même, que ceux qui consentaient à la satisfaire en sacrifiant aux faux dieux de la couleur.

Il enveloppait du même dégoût la recherche des vieux meubles et de ces objets de bois, piqués de vers, sur lesquels le regard saisit encore la trace vivante des générations passées. L'histoire n'avait rien à démêler avec la science du coloriste. On avait passé trois quarts de siècle à créer, à purifier, à sortir de la boue, fallait-il donc, maintenant, retourner à la boue ?

Il nous soumit, il y a peu d'années, un lilas d'une pureté de nuance et d'une teinte très particulières. C'était de l'alizarine associée à un mordant double de chrome et de magnésie sur tissu huilé. Cette couleur, dont il avait dosé les éléments avec le soin qu'il mettait dans ce genre d'études, possédait ce caractère de perfection correspondant au parfait équilibre chimique, qui était pour lui le dernier mot de la coloration. C'était un petit chef-d'œuvre sorti des mains d'un grand artiste.

Le vert de Schweinfurth excitait au plus haut point son admiration. Un mémoire d'Eugène Ehrmann sur sa composition lui fournit, en 1883, l'occasion d'écrire un rapport sur cette question, qu'il reprit, en 1888, pour faire connaître un vert aussi beau, tout à fait analogue, et dans lequel l'acide acétique faisait place à l'acide formique.

La prohibition récente de l'arsenic dans les tissus imprimés l'avait porté à rendre à cet élément, sur le seuil de l'oubli, un tribut de reconnaissance pour les services rendus : « L'arsenic est, de tous les produits employés dans les fabriques de toiles peintes, celui qui se prête aux applications les plus nombreuses. Son sulfure a été appliqué à la réduction des cuves d'indigo. L'acide arsénieux donne, avec le cuivre, le vert le plus beau et le plus solide ; avec le fer et l'acide acétique, il compose les mordants les plus anciens; ces mordants supportent le vaporisage. L'arsénite de glycérine sert à fixer, avec l'albumine, les colorants des alcaloïdes. Sur bistre, les arsénites produisent des enlevages en double teinte pâle. Les arséniates alcalins servent de dégommage, de réserves, d'enlevages, et protègent les oranges et les jaunes de chrome contre la sulfuration au vaporisage. »

La loi qui frappe l'arsenic lui arrache un cri du cœur : « On veut nous enlever un corps simple ! Et de quel droit nous empêcherait-on de faire des violets à l'arsenic, quand on ne peut les faire autrement ? » disait-il. C'était, pour lui, la saisie d'un instrument de travail, d'un outil délicat de finissage qu'il avait perfectionné et qu'il maniait avec art.

Un autre élément, le chrome, le générateur du plus beau jaune, occupe une grande place dans ses recherches. L'histoire qu'il a fait des applications du chrome dans l'impression, et dont il a été déjà question, porte la date du 2 novembre 1853. En voici le début :

« Le chrome est devenu, pour nos industries, le métal de la coloration... Chaque molécule d'oxygène qui se joint à lui ouvre un champ d'applications, et ces applications sont déjà telles qu'elles présentent toute la série de l'arc-en-ciel et pénètrent toutes les séries de nos méthodes. Deux fois colorant par sa nature, générateur, fixateur et destructeur des principes colorants organiques, le chrome, avec l'oxygène, peut remplir tour à tour, et quelquefois l'un par l'autre, tous ces rôles. Il est à la fois, selon nos expressions, couleur, mordant, enlevage, oxydant. Quel terme pour définir des qualités aussi disparates ? »

En effet, le chrome est resté le métal de la coloration. Aujourd'hui, plus que jamais, la fabrication des toiles peintes roule sur l'application du chrome, et l'on peut dire qu'au moment où ces lignes ont été écrites, en 1853, bien peu nombreuses étaient les matières colorantes que l'on fixait au moyen de cet agent. Ce domaine a été, depuis vingt-cinq ans, enrichi par la chimie avec une prodigalité sans exemple. Camille Kœchlin suivait cette genèse avec un

Digitized by Google

intérêt palpitant, avec la foi d'un apôtre qui devine les moissons de l'avenir.

Il y avait dans ce progrès étourdissant, dans ce triomphe de l'observation et de la méthode, de quoi mettre un baume bienfaisant sur le souvenir de bien des découragements. La chimie, au commencement de ce siècle, n'était pas assez avancée pour permettre de résoudre les problèmes qui se présentaient sans cesse au cours de la pratique. Cette impuissance était douloureuse au chercheur; on en retrouve l'écho dans le travail de Camille Kœchlin sur le pourpre d'indigo, où il dit :

« Quelle est la nation dans le costume de laquelle l'indigo ne domine pas, l'individu même sur lequel on ne trouverait pas des traces de cette couleur (l'indigo), n'eût-on à fouiller que le linge le plus blanc ou les chaussures du meilleur noir?

« Une substance si répandue dans ses usages et si peu dans ses espèces; substance dont la nature est parcimonieuse autant que des fleurs de cette teinte, une substance que la teinture défaisait et refaisait à volonté, cette substance préparait à l'étude chimique un problème d'un rare exemple... si je cite un exemple, loin, malheureusement, d'être unique, quand il serait choisi parmi les plus modernes où la teinture est en avance sur la science... »

On n'écrirait plus cette dernière phrase aujourd'hui; et celui qui l'inscrivait, il y a quarante ans, dans nos Bulletins, a eu la satisfaction de la voir démentie et de voir sortir, du fond d'une cornue, successivement, les deux couleurs fondamentales de la teinture : l'alizarine et l'indigo.

Camille Kœchlin n'a pas borné ses études à l'art de la coloration. En admiration devant la beauté incomparable des couleurs du spectre solaire, qu'il était à même de produire au moyen de plusieurs prismes, il se livra à des recherches dont les résultats furent communiqués à l'Académie des sciences (1). A ses yeux, le rouge, qui occupe l'une des extrémités du spectre, est le *pourpre*. C'est la seule couleur simple qu'on ne puisse reproduire par un mélange; voici quelques lignes extraites de ce mémoire :

« La coloration pourpre est très rare dans les composés minéraux; nous ne citerons que le rubis, les émaux de l'or et du cuivre et quelques flammes.

« Dans le règne végétal, le pourpre est d'une abondance qui peut prendre rang après celle du blanc et du jaune : les roses, les œillets, les cinéraires, les fuchsias, les géraniums en présentent des types à toutes les intensités.

« Le rose est le pourpre étendu et non pas du rouge, qui donne des tons chair. Comme matières tinctoriales, nous possédons la fuchsine, le bois de Fernambouc, de Lima, la cochenille ammoniacale, les éosines méthylées, les rouges de xylidine, la pseudo-purpurine, l'alizaramide, et, par rang d'ancienneté, la murexide ou pourpre de Tyr.

« Ce qu'il y a de curieux dans ce choix de matières colorantes, c'est qu'aucune d'elles ne donne, encore, un pourpre bon teint.

«..... Le rouge proprement dit, ou l'écarlate du vulgaire, est plus répandu dans les produits minéraux que le pourpre : c'est la couleur du vermillon, de l'iodure de mercure, des ponceaux de cochenille, de coralline, de xylidine, d'éosine, de quelques rouges d'alizarine... Le type du rouge, c'est le coquelicot des champs (1). »

Dans l'esprit de Camille Kœchlin, la couleur était inséparable de la matière, comme la pesanteur et l'état physique. Cette idée se traduit, dans ses notes philosophiques, sous la forme suivante :

« L'homme, lorsqu'il a fini un ouvrage, lui donne une couleur — c'est d'instinct. — La nature fait comme l'homme. Tout ce qui compose la nature a sa couleur comme sa raison d'être.

« Plus les climats sont chauds, plus les animaux sont colorés, plus l'homme est terne, et *vice versa*.

« Les couleurs mettent l'âme en vibration; elles ont leur langue. Quelque chose qui est coloré sera plus beau,... bien plus que les sons, que les parfums, que les autres nourritures de nos sens qui n'ont que leur temps; les couleurs restent et doivent être considérées comme l'agent le plus actif. Pour plaire, la nature montre la couleur; l'homme agit de même. »

(1835). Travail sur la bouse de vache.

Penot, dont le nom est cher à la Société industrielle, s'intéressait à toutes les questions touchant l'industrie de l'indienne. Il fit paraître, dans nos Bulletins, une étude sur les propriétés occultes de la bouse de vache, que l'on employait au dégommage des mordants. Ce corps possède la particularité de protéger les blancs, pendant le dégommage, en empêchant les parties solubles des mordants d'exercer leur affinité sur les surfaces non imprimées du tissu, soit en les précipitant, soit en les dénaturant.

Penot avait conclu à une précipitation.

Camille Kœchlin, s'appuyant sur les expériences de Rose, démontre, par une simple analyse dont il vérifie avec sobriété les déductions, que la bouse de vache doit ses qualités à la présence d'albuminoïdes et de matières sucrées, et que ces corps paralysent l'action des mordants en les plaçant dans un état où ils ne peuvent plus se fixer sur la fibre. Les parties de mordants tombées dans le bain de dégommage se trouvent ainsi placées dans l'impossibilité de se porter sur les surfaces du tissu destinées à rester blanches.

(1) Sur le pourpre du spectre solaire (*Comptes rendus*, 1886, p. 432).

(1) Cette définition du rouge tel que le conçoit « le vulgaire » répond bien à son acception ancienne. Les teinturiers d'autrefois considéraient comme vrai rouge l'écarlate d'Hollande (orthographe ancienne des praticiens) et celui des Gobelins, qui est l'écarlate couleur de feu.

Le rouge du cercle de Chevreul correspond au cerise; il passe, en allant vers l'orangé, successivement par l'écarlate de France ou de Venise, le nacarat et l'écarlate d'Hollande, pour arriver à la nuance du ponceau. Le vrai rose est une dégradation d'un violet rouge de Chevreul, que quatre à cinq tons séparent du cerise sur son cercle chromatique.

Le rouge cramoisi se trouve entre le violet rouge et le cerise.

Il est fort possible que la vue répétée du rouge spectral ait fait, peu à peu, dévier, vers un ton moins orangé, la notion physiologique que certaines personnes très versées dans les questions de couleur possèdent du *rouge*, et l'ait rapprochée de ce que notre collègue appelait *pourpre*. Il n'en est pas moins vrai que c'est bien le coquelicot qui représente, aux yeux du plus grand nombre, le rouge véritable, et, sur ce point, le sentiment général ne s'est démenti à aucune époque et doit faire loi.

Digitized by Google

(1841). Extraction de l'alizarine par la vapeur surchauffée.

Les difficultés de la teinture en garance et les avivages interminables dont elle était irrémédiablement suivie, indiquaient, dans cette matière première, une pluralité d'éléments dont la partie nuisible, après s'être fixée sur le mordant avec l'alizarine elle-même, ne s'éliminait qu'avec des peines infinies.

Robiquet avait isolé l'alizarine cristallisée par sublimation en chauffant la garance. C'était un procédé de laboratoire peu économique, la plus grande partie de la matière colorante se détruisait avant de se volatiliser et il ne pouvait être question d'avoir recours, dans la pratique, à ce procédé.

Distiller l'alizarine, par entraînement, dans un courant de vapeur surchauffée, était une idée nouvelle, et cette opération avait pour résultat un fait inconnu avant les travaux de Schutzenberger et de M. Rosenstiehl, à savoir la transformation de la pseudo-purpurine en purpurine, sous l'action de la chaleur. Lorsqu'en janvier 1855 apparut l'alizarine Pinkoff, résultant du traitement de la garancine par la vapeur sous pression, on constata que ce produit avait changé de nature, puisqu'il permettait la fabrication des violets.

Le procédé de Camille Kœchlin, très voisin de ce dernier, eût abouti au même but en rendant utilisable un corps dont la purpurine était un produit de décomposition. Mais cette question ne fut pas étudiée comme elle le méritait et se vit abandonnée en raison de l'insuffisance des rendements que donnèrent les premiers essais.

(1849). Étude sur l'oxydation par le cuivre, faite en collaboration avec Mathieu Plessy.

On savait, dès 1815 (1), que le cachou déposé sur le tissu en présence de chlorure ou de nitrate de cuivre uni au sel ammoniac subissait une oxydation qui le fixait sur la fibre, en le faisant passer à l'état insoluble.

Cette réaction, bornée au cachou et à quelques couleurs *au bois*, était appelée à trouver, mais bien plus tard, à l'apparition du noir d'aniline, une application d'une importance capitale dans la fabrication.

L'étude de ce procédé général d'oxydation a été entreprise par Camille Kœchlin et Mathieu Plessy, en 1849.

Une expérience primordiale les mit sur la voie d'une théorie du phénomène ; elle est assez originale pour être citée : Le cuivre, mis en présence d'une solution d'acétate de cuivre, ne donne pas de réaction. Si l'on ajoute du sel ammoniac, la liqueur se décolore à l'abri de l'air et dépose, par le refroidissement, des cristaux blancs de protochlorure de cuivre. Agitée à l'air, elle absorbe de l'oxygène et reprend sa couleur bleue.

« L'action sur la matière colorante est égale à l'action sur le métal. » Éprouvée dans une couleur au cachou, la liqueur réduite donne les meilleurs résultats, parce qu'elle renferme plus de cuivre. Le sel ammoniac ne peut être remplacé par un autre sel de même base ; il peut l'être, dans une certaine mesure, par un chlorure alcalin.

(1) Le journal de Dingler, en 1815, mentionne la fixation du cachou par le mélange d'un sel de cuivre et de chlorhydrate d'ammoniaque.

La conclusion de cette étude est que le sel ammoniac produit une double décomposition donnant naissance à du chlorure cuivrique dont les propriétés oxydantes sont très énergiques, et qui, après réductions, possède la propriété de se régénérer au contact de l'air.

Il était d'usage, à cette époque, à la Société industrielle, de soumettre tous les travaux à l'examen d'un rapporteur. Cette coutume est tombée, petit à petit, en désuétude et les seuls mémoires des chercheurs qui ne font pas partie des comités de la Société continuent à subir l'ancienne règle. On peut se demander s'il y a lieu de se féliciter de ce changement. Dans le cas particulier on eût, peut-être, perdu l'occasion de provoquer un des plus brillants rapports que nos Bulletins aient enregistrés. Henri Schlumberger y mit toute sa science et toute sa sagacité. Il appliqua sa méthode lente et impeccable qui ne laissait rien au hasard.

Quatre sels nouveaux, et une théorie appuyée sur huit cent-soixante essais, sortirent de cet examen sans réplique.

L'oxydation était due aux sels doubles que forme le cuivre avec l'ammoniaque et la fixation du cachou obtenue grâce au mordant abandonné par ces nouveaux éléments. Enfin, contrairement à l'opinion généralement répandue, le cachou ne peut être fixé sans le concours d'un mordant métallique.

Cette étude est un chef-d'œuvre et un monument de patience.

On ne peut s'empêcher de faire quelques réflexions sur la différence que la nature avait mise entre deux chimistes qui ont occupé un rang si distingué dans l'impression, Camille Kœchlin et Henri Schlumberger. Le premier avait la griffe du lion, il travaillait vite et prenait les questions d'assaut, par une expérience élégante, simple et décisive. Le second les attaquait comme on assiège une place, traçait des parallèles, s'emparait successivement des ouvrages avancés et sapait la citadelle avec la froide tranquillité de l'homme qui ne laisse rien derrière lui. L'un et l'autre ont fait honneur à notre pays. L'un et l'autre, épris d'un idéal politique et social, en dehors des lourds travaux du métier, ont été de vrais citoyens.

(1853). Rapport sur l'introduction du sulfopurpurate d'ammoniaque dans la teinture de la laine.

Chargé d'un rapport sur un mémoire d'Ed. Hæffely, traitant de l'introduction, dans la teinture de la laine et de la soie, des sulfopurpurates d'ammoniaque, Camille Kœchlin détermine, avec précision, les conditions dans lesquelles se forme ce corps intermédiaire entre l'indigotine et le carmin d'indigo.

On trouve, dans ce travail, l'observation suivante :

« Lorsqu'on réduit l'indigo en solution alcaline par l'hydrate ferreux, cet oxyde passe à l'état ferrique, qui peut exister indéfiniment, sans subir aucune réduction, au contact de la dissolution d'indigo blanc. Mais, qu'on supprime le dissolvant alcalin, par l'addition d'un acide qui précipite le colorant réduit, et l'on verra le précipité reprendre à l'oxyde métallique l'oxygène qu'il lui avait fourni. Il se régénère de l'indigo bleu et de l'oxyde ferreux.

« Si, par la décantation, on a soin de séparer le dépôt de sesquioxyde de la dissolution d'indigo blanc, avant d'opérer la précipitation, cette dernière fournit un précipité parfaitement blanc. »

Cette observation pouvait être d'une portée consi-

Digitized by Google

dérable dans la préparation du précipité d'indigo que l'on employait, autrefois, en grande quantité pour produire l'article bleu solide.

(1860-1863). Le rouge d'aniline.

Les procès fameux auxquels a donné lieu la découverte du rouge d'aniline eurent le don de provoquer d'interminables discussions et d'exciter, jusqu'à la passion, les polémiques des savants et des hommes du métier. Camille Kœchlin y prit une part active. Son esprit se refusait à admettre une législation qui permet d'accorder à tout inventeur ayant rendu industrielle une réaction connue, à la fois la propriété même du produit et le bénéfice de tous les perfectionnements apportés par d'autres dans le courant de la première année.

Il proteste contre ce qu'il appelle les abus de la loi et s'élève de toutes ses forces contre les décisions des experts. Il agite la question dans les journaux, dans *le Moniteur scientifique*, dans les colonnes de *l'Industriel alsacien*. Il met en œuvre les démonstrations scientifiques, fait appel au bon sens, cherche à réduire la thèse par l'absurde, et émaille sa polémique de mots qui portent comme des traits : « Au lieu de faits, on montre à la justice des atomes. » Il écrit, dans *l'Industriel alsacien*, un long article dont voici un fragment :

« Lorsqu'un différend industriel est porté devant nos tribunaux, ceux-ci en réfèrent à des experts choisis ordinairement parmi ce qu'on appelle les savants; à ce premier titre, nos affaires devraient leur être connues mieux que nous ne connaissons les leurs. Nous démontrerons que cette chance n'a pas été de leur côté dans le rapport qu'ils firent sur le rouge d'aniline, et que la justice pourrait voir tout d'abord dans cet exemple la nécessité d'une réforme, consistant exiger au moins, de chaque membre d'une commission d'expertise, un rapport particulier.

« Un rapport commun, tout en portant la signature de chacun des experts, pourrait ne consister que dans le travail d'un seul, et entraîner ainsi une conséquence tout opposée à la jurisprudence française: le jugement par un seul.

« .....Ils ont breveté la fuchsine ! l'*acide fuchsique*. Malheureux baptême ! Qu'en dira l'académicien de Londres (Hofmann) ? Fuchsine, acide fuchsique, tous dérivés de Renard ! Terrez votre trouvaille et n'osez pas même regretter, comme l'auteur de votre défense, qu'une récompense nationale n'ait pas livré cette découverte au domaine public, car ce fût tourné en frustration nationale. Restitution faite de la conquête d'auteur, que reste-t-il à M. Renard, outre le vocabulaire des brevets ? La gloire de la priorité d'application. Gloire à trois étapes : celle d'un chimiste qui est venu dire : « J'ai des dissolu- « tions d'un rouge magnifique » ; celle d'un autre chimiste qui trempe un fil dans cette dissolution ; celle, enfin, d'un tiers qui, sur le passage de ces faits, s'écrie : « Chut ! à moi la découverte. »..... Loin de nous la pensée de vouloir flétrir cette découverte pour avoir caché son extraction, mais nous voulons tirer de cet incident la preuve de l'égalité des droits de préparation et d'application pour les chimistes qui durent se payer d'autres voies pour arriver au rouge de Hofmann... Ils (ces chimistes) livrent au commerce, comme par châtiment pour leurs précurseurs, des produits plus fins, ne nous rendent pas tributaires de l'étranger et des caprices commerciaux et techniques d'un seul fabricant, en nous affranchissant surtout d'un péril plus grand, celui des monopoles, cet esclavage des drogues, qui, au lever du régime de la liberté pour les marchandises (traités de 1860) ne seraient compatibles qu'avec des industriels qui croiraient à l'anéantissement possible de leurs confrères, ou à la dernière heure des sciences qui vivifient notre industrie... La teinture continuera donc à employer de la fuchsine, de l'azaléine, du rouge de Dépouilly, ou du rouge de toute autre dénomination, en ne s'inquiétant que de ses qualités physiques, et nullement de sa composition ; car la teinture doit obtenir sa couleur avant son raisonnement. . Personne, plus que moi, ne croit à l'unité de la matière colorante de l'aniline. Mais cette matière, aucun procédé ne l'a produite à l'état d'élément.

« J'affirme plus, c'est qu'elle ne s'est pas encore vue pure, et que si l'on me posait cette question : « Dans cet état, serait-elle rouge ou blanche ? » je ne craindrais pas de me prononcer en faveur de la dernière de ces deux hypothèses.

« Si les procédés de Renard avaient donné la matière colorante à l'état de pureté définie, si, à cet avantage, ils avaient pu joindre celui de se mettre en lieu et place de l'auteur de la découverte, leurs droits eussent pu, alors, devenir indivisibles comme leur nuance, et leur procès nous aurait rendu témoin d'une cause plus intéressante, savoir : si on peut devenir propriétaire exclusif des applications et des préparations d'une substance, ou ne le devenir, comme en Angleterre, que de tel procédé que l'on a breveté. »

Ce ne fut que près de deux années après que la base de la fuchsine fut découverte par Nicholson et obtenue à l'état cristallisé par Hofmann. Le corps est incolore, comme l'avait prévu Camille Kœchlin.

On lit, à ce sujet, dans *le Moniteur scientifique* (1) :

« Ce mémoire, si important, de M. Hofmann nous rappelle un article fort remarquable de M. Camille Kœchlin dans *l'Industriel alsacien* du 21 octobre 1860. On y verra combien étaient vraies les observations de l'habile chimiste de Mulhouse, et avec quelle force d'intuition il devina, à cette époque, le mémoire de Hofmann, que nous venons de publier, et prédit l'unité de la matière colorante et jusqu'à sa couleur à l'état de pureté. »

A ces paroles flatteuses, Camille Kœchlin répond :

« Que sont les idées pour une science qui n'existe que de preuves et qui donne les moyens de les établir ! L'expérience faisant défaut, l'idée, bien que déduite de réactions, doit être comme non avenue et revenir à celui qui l'émet preuves en main. »

(1865). Le noir d'aniline.

Parmi les innombrables dérivés de l'aniline, le noir n'a jamais cessé d'occuper une place de premier ordre. Le plus beau et le plus solide des noirs a donné lieu, comme la fuchsine, à d'interminables procès.

Les moyens divers de le produire, les conditions dans lesquelles il se développe, les difficultés que présentait son application comme couleur, condamnèrent, dès son apparition, ceux qui se donnaient la tâche de l'appliquer, à des recherches minutieuses et à des expériences sans nombre.

Notre collègue appliqua à cette étude d'une importance capitale toute la précision de sa méthode, tout son talent d'observation.

(1) *Moniteur scientifique*, 1862, p. 175.

Digitized by Google

Lorsqu'on relit, dans *le Moniteur scientifique* (1), des pages écrites en 1865, on est frappé de la quantité de faits importants révélés au cours de ses essais. Ce ne sont pas des procédés, mais des réactions ; c'est une étude des propriétés du noir d'aniline et de sa manière de se comporter et de se développer en présence de certains corps et sous l'influence des conditions de la fabrication. A cette époque, les deux procédés fondamentaux de développement du noir étaient connus : le procédé Lauth au sulfure de cuivre, et le procédé Cordillot au ferricyanure. Il restait plutôt à développer qu'à créer.

Dans cet article du *Moniteur*, Camille Kœchlin passe en revue l'action du chlore sur le noir, celle des oxydants, des réducteurs et de la lumière ; il émet une théorie sur l'oxydation de l'aniline par le cuivre, indique la nécessité d'avoir recours soit au nitrate, soit au chlorhydrate d'aniline, et le moyen de juger de la neutralité d'un sel d'aniline au moyen du papier de fuchsine ; détermine les moyens à employer pour associer le noir aux fabrications existantes et éviter les accidents ; signale la coloration rose que prennent les tissus lorsqu'ils sont exposés à l'influence des vapeurs d'aniline, et la propriété curieuse de certains sels neutres, tels que le sulfate de soude et l'eau en excès, d'entraver, par leur seule présence, le développement de la couleur. On y trouve un parallèle entre l'action du chromate de potasse sur l'aniline et celle qu'exerce ce même corps sur les colorants connus.

Enfin, la pensée suivante :

« Pour nous, c'est quelque chose que la priorité et les œuvres de laboratoire ; mais, c'est quelque chose, également, que ce développement de formes, de procédés, d'économie, qui, simultanément avec la pureté, permet cette réplique à la science : « Après la « nature, c'est l'industrie qui crée les plus beaux pro- « duits »... Grâce à cette voie ouverte par l'aniline, les chimistes sont revenus de l'aversion trop superficielle et de trop longue durée de la haute science pour la science d'application. »

En cet endroit, Camille Kœchlin mettait le doigt sur un vice dont les conséquences ont eu une portée incalculable : la tendance du délaissement et du mépris qui se manifestait, à cette époque, chez des chimistes de haute valeur, pour tout ce qui touchait à l'industrie et auxquels la chimie pure paraissait un idéal trop élevé pour le profaner par des applications matérielles. Ces mages s'interdisaient tout contact avec l'usine et, en cela, ils rompaient la saine tradition de leurs grands prédécesseurs, qui s'appelaient Monge, Chaptal, Berthollet, Gay-Lussac, Dumas.

Notre collègue voyait le domaine de la science élargi bien au delà des quatre murs d'un laboratoire ; il se demandait à quoi peut bien servir une science qu'on n'applique pas, et la grandeur du but poursuivi lui faisait oublier le mérite de l'ouvier qui apporte sa pierre à l'édifice quand cet ouvrier s'appelait Camille Kœchlin.

La lecture de sa longue étude sur le noir d'aniline pourrait faire croire que les observations qu'il mentionne étaient connues et que sa tâche s'est bornée les recueillir et à les classer, et, cependant, il n'en est pas ainsi : ces observations étaient les siennes.

Cette délicatesse, cette modestie, cet effacement de sa personnalité, on la rencontre partout dans ses écrits. Elle contraste avec l'attention minutieuse qu'il a toujours apportée à reconnaître les découvertes des autres.

Deux exemples peuvent appuyer ce trait original de son caractère :

Dans un rapport qu'il fit sur l'Exposition de 1867 (1), M. Alfraise énumérait les produits remarquables de l'industrie alsacienne dans l'impression et disait :

« ..... La maison Steinbach-Kœchlin et Cie excelle par l'intensité et la beauté de ses noirs d'aniline, dus à Camille Kœchlin. » Ces quelques lignes ne restèrent pas sans réponse. On lit, en effet, dans le numéro suivant du *Moniteur Quesneville*, cette rectification :

« La citation de mon nom au sujet du noir d'aniline est de nature à faire supposer que je pourrais être pour quelque chose dans l'invention de cette couleur, et m'oblige à réclamer contre les apparences d'un mérite si digne d'envie, mais qui ne sera jamais disputé à Lightfoot. Seul le chimiste d'Accrington eut l'heureuse idée du noir d'aniline. »

On voit combien Camille Kœchlin attachait d'importance à l'idée créatrice. La mise en œuvre, le travail d'adaptation, souvent si pénible, passaient au second plan.

L'auteur (2) du rapport sur l'Exposition ne laisse pas échapper cette occasion de préciser le rôle de l'*habile chimiste de Mulhouse* :

« La part qui revient à Lightfoot, comme à J.-J. Muller et à Ch. Lauth, chacun la connaît, mais la part de Camille Kœchlin est restée ignorée avec le procédé de fabrication, et comme ce dernier a eu la modestie, dans son mémoire, de ne parler de ses perfectionnements qu'à la troisième personne, l'indifférence et l'égoïsme ont retardé le plus tard possible cette juste restitution. »

Il n'est pas nécessaire d'insister sur ce que peut avoir d'exagéré cette note qui n'avait d'autre caractère que celui d'une courtoisie amicale, mais on peut retenir ce fait : que Camille Kœchlin ne cherchait pas à faire valoir ses propres mérites.

On trouve l'autre exemple dans l'ardeur, la passion même avec laquelle il prit la défense de la découverte, faite par Paul Jeanmaire, du premier procédé permettant de rendre inverdissable le noir d'aniline, lorsqu'il la considéra comme entamée par la publication, dans nos Bulletins, d'une note rétrospective sur la question. S'en désintéresser parce que sa personne n'y était pas en cause n'était pas son fait. Mais l'idée seule que la propriété morale de l'inventeur de la découverte pourrait être amoindrie, lui était insupportable. Il passa de l'indignation à l'exaspération.

Dans cette circonstance, nous l'avons vu violent.

Les membres du comité de chimie ont encore présent à leur mémoire cette lettre incendiaire qu'il leur adressait personnellement, après la séance, et qui mit en péril, pendant une semaine, l'existence même du comité de chimie. Ces violences trouvent une excuse : s'il était entré dans la mêlée, ce n'était pas pour son propre compte.

Le noir d'aniline inspira, en 1882, à Camille Kœchlin les réflexions suivantes qui appartiennent à la statistique comme bien d'autres de ses communications. Celle-ci a été faite au comité de chimie (*Procès-verbaux*, t. LII, p. 63).

(1) *Moniteur scientifique*, 1865, p. 769.

(1) *Moniteur scientifique*, 1867, p. 351.

(2) Alfraise.

Digitized by Google

« Développé au-dessus de 70°, le noir d'aniline est inverdissable, quelqu'ait été le sel métallique déshydrogénant que l'on ait employé.

« Tout noir formé à froid est verdissable.

« Le noir inverdissable a été découvert par Cordillot, en 1865 (1), et obtenu au moyen de ferricyanure d'aniline et sans cuivre.

« La transformation du noir verdissable en noir inverdissable a été effectuée pour la première fois par M. Jeanmaire dans la maison Frères Kœchlin.

« Le noir Lauth au manganèse verdit si l'on opère à 50°. A 68° il y a un changement. A 75-100°, il devient inverdissable. Associé à d'autres couleurs, ce noir salit les blancs. On y remédie en y ajoutant 1/20 de naphtylamine et en opérant en bain étendu (2 à 4 gr. alcaloïde par litre et 20 gr. léiogomme ou amidon grillé). Ce noir obtenu à froid et suivi d'un vaporisage ne verdit plus sensiblement.

« Lorsqu'on imprègne un tissu d'une dissolution d'aniline et qu'on l'immerge en chromate de potasse bouillant saturé à 400 gr. par litre d'eau, le noir inverdissable se produit instantanément. »

(1888). Sur la résistance du parement aux opérations du blanchiment.

Sur le vitriolage final et sur le système de blanchiment Horace Kœchlin. — Mather et Platt.

Ce travail, présenté à la Société industrielle en 1888 (LVIII, 543), relate quelques expériences très précises sur l'action qu'exercent les réactifs employés par les blanchisseurs sur la fibre du coton.

Le blanchiment à la soude caustique lui enlève la propriété de se colorer en violet sous l'influence de l'iode lorsque la concentration de la soude dépasse 6° Baumé. Des doses de 10, 15, 20, 25, 30 gr. de soude caustique par litre d'eau ou de lessive donnent, avec les tissus blanchis, puis passés en teinture d'iode, une gamme allant du noir au gris clair et permettant de classer la force du blanchissage.

La soude à 15 gr. dissout avec facilité la résine et les colorants qui constituent l'écru. Avec des dissolutions plus étendues, cette action reste incomplète.

Il n'est besoin que d'une trace de chaux en présence d'un sulfoléate, et la quantité de cet alcalino-terreux abandonné au tissu par le passage en hypochlorite au 1/200 ou par un simple lavage en eau calcaire suffit pour donner un blanc susceptible de jaunir au vaporisage.

L'acide sulfurique n'attaque le coton que lorsqu'il se trouve à la concentration de 37° Baumé.

L'histoire du blanchiment se résume en quatre étapes :

L'époque qui a précédé le chlore ;

Celle du procédé à la chaux et sel de soude ;

Celle de l'amélioration de ce procédé par l'addition du savon de résine ;

Celle du procédé purement et simplement à la soude.

(1) Le noir Lightfoot sur cuivre offrait ce même caractère quand il était bien fixé, bien que formé au dessous de 70°.

FABRICATIONS CRÉÉES PAR CAMILLE KŒCHLIN

Jusqu'en 1872 dans la maison Steinbach-Kœchlin, à partir de 1873 dans la maison Frères Kœchlin (1).

Genre aurifère teint en fleur de garance.

Ce genre, l'une des gloires de la maison Steinbach-Kœchlin et l'une des plus brillantes fabrications qui aient vu le jour, consiste dans l'adjonction de l'orange de plomb aux couleurs garancées.

Le fait primordial sur lequel repose cet ensemble de fabrications a été publié, dès 1853, dans nos Bulletins par Camille Kœchlin ; le voici :

L'oxyde de plomb se charge plus dans un bain de teinture que le chromate et le chromate plus que le sous-chromate qui est l'orange de plomb.

Si l'action délétère d'un virage en chaux sur des mordants destinés à la teinture ne permettait pas d'appliquer le moyen qui eût permis, après cette teinture, de nettoyer le sel de plomb avec plus de facilité, on pouvait avoir recours, sans inconvénient, à la teinture. Le chromate de plomb faisait suffisamment obstacle à la teinture en alizarine pour pouvoir être ramené à la pureté voulue par des savonnages et des traitements appropriés, résultat qu'il était impossible d'atteindre avec le sulfate de plomb qui retient trop énergiquement l'alizarine. Le chromage avant teinture est la base des fabrications aurifères.

Ce genre, qui n'est exécutable qu'en fond blanc, est arrivé à son dernier perfectionnement en trois étapes bien marquées et répondant à trois époques :

1re époque, 1857. Puce et maïs. — **Puce maïs et violet.**

2e époque, 1865. **Noir rouge et maïs.** — Adjonction d'un noir et d'un rouge.

3e époque, 1869-1870. **Noir d'aniline, rouge et maïs.** — Le noir d'aniline remplace le noir garance.

Il existe une époque intermédiaire : avant le rouge, le noir vint s'ajouter, en 1864, au puce et donna lieu à la fabrication noir grenat et maïs avec ou sans violet. En raison de l'importance de ces fabrications, le procédé de chacune d'elles trouvera sa place ci après.

1re ÉPOQUE.

1857. Puce et maïs. — Puce maïs et violet.

(Extrait du cahier de fabrication de Steinbach-Kœchlin, 1860-1862, p. 221.)

Maïs AS 16.

12 lit. eau,
3 3/4 livres amidon blanc,
3 3/4 livres amidon grillé,
6 livres nitrate de plomb,
10 1/2 livres acétate de plomb,
Cuire 10' à la vapeur et marquer avec
3 onces bleu soluble,
3 onces huile tournante.

Maïs S 16 pour double maïs.

12 lit. eau à 50°,
14 livres amidon grillé foncé,

(1) Nous devons à l'obligeance de M. Jules Meyer presque tous les renseignements concernant les fabrications créées par Camille Kœchlin dans la maison Steinbach, et à M. Jeanmaire celles qui ont vu le jour dans la maison Frères Kœchlin.

Digitized by Google

6 livres nitrate de plomb,
10 1/2 livres acétate de plomb.
Passer au tamis.

Après impression, 4 à 6 jours d'étendage à aérer.
Passage en sulfate de soude dans une cuve à roulettes placée sur le pont et contenant :
600 litres sulfate de soude à 30° B. à 44°, durée de passage 1', les pièces tombent dans le ruisseau, on les rince 3 tours.

Teinture en chromate, en cuve, à 38°, 20'. On y porte les pièces l'une après l'autre.

1 k. bichromate
2 k. craie } vider toutes les 6 pièces.

Rincer au ruisseau 2 ou 3 tours et passer 15' à la roue.

Teinture en fleur de garance :

12 pièces à la fois, on monte en 2 h. à 60° R. et on y reste 30' environ.
1 clapot et une roue à laver 15'.
Pour les piqués, pas de clapot, 1 roue 15'.

1° Chlorage à froid :

12 pièces
2 lit. chlorure de chaux, 8° } 1/2 heure.

1° *Savon :*

6 pièces
2 k. de savon } bouillant 30'.

2° *Savon :*

6 à 12 pièces
2 à 2 1/2 k. de savon } bouillant 1 heure.

Rincer au ruisseau.

2° *Chlore bouillant :*

12 pièces
1 litre chlorure de chaux, 8° } 1/2 heure.

2° *Teinture en chromate :*

12 pièces
3 k. bichromate de potasse à 20° } 1/2 heure.

Vider toutes les 18 pièces.
Rincer au ruisseau, essorer à l'hydro-extracteur, tirer en plis et coudre les pièces bout à bout pour les virer à l'orange.

Virage :

Dans la chaudière carrée à roulettes chauffée à feu nu et remplie d'eau bouillante, verser :

3 k. bichromate de potasse,
40 lit. eau.

Ajouter peu à peu :

4 lit. chaux éteinte { 500 gr. chaux vive, 2000 gr. eau. } remettre au poids de 2 1/2 k.

Pour chaque pièce, ajouter 2 lit. de bain.
1 roue à laver de 15'.

3° *Chlore bouillant :*

12 pièces
1 1/2 lit. chlorure de chaux, 8° } 1/2 heure.

Rincer en cuve, essorer à l'hydro-extracteur, sécher à l'étendage.
A partir du mois de septembre 1865, on a adopté, pour ce genre, le traitement des aurifères avec rouge.

2e ÉPOQUE.

1865. Noir, rouge et maïs.

Impression :

Fixage à l'air 2 à 3 jours, 30° à 33° au psychromètre.
A partir du 9 octobre 1865, cette opération se fait en 6 heures à 45°, avec une différence de 5° au psychromètre (1).

Dégommage en sulfate de soude, à 30° B. et craie, 10 °/₀ de sulfate cristallisé.
Température : 44°.

Teinture en chrome, à 38°.

400 lit. eau
2 1/2 craie
1 500 bichromate } 1/2 heure.

Teinture en fleur de garance et craie :

17 k. fleur pour 18 pièces de 50 mètres.
750 gr. craie.

1re heure : monter de 25° à 30° ;
2e » » de 50° à 75°.
Y rester 1/2 heure.

Premier savon, à 62° (50° Réaumur), 3/4 d'heure.
2 k. de savon.
Au bout de ce temps, ajouter :
1 k. de savon et de l'eau,
et rester encore 1/2 heure.

Teinture en chrome à froid :

4 à 500 lit. eau + 2 k. bichromate. — 1/2 heure à froid.

Avivage :

375 à 500 gr. nitromuriate d'étain à 64° B.
1 k. savon blanc,
pour 6 à 9 pièces percale.
20 à 40 minutes à 38°-41°.

Deuxième savon, bouillant 3/4 d'heure.
Chlore, bouillant 1/2 heure :

2 lit. chlorure de soude à 4° B.
400 lit. eau.

Teinture en chrome à froid :

400 lit. eau + 3 k. bichromate de potasse — 1/2 heure.

Virage au bouillon :

6 k. bichromate de potasse,
8 lit. eau de chaux à 20 °/₀,
40 lit. eau,
en cuve au large, de 2000 lit., chauffée à feu nu.

(1) On peut déduire de ce changement que les mordants sont aussi bien fixés en six heures quand le psychromètre marque 40° et 45°, qu'ils le sont en deux ou trois jours avec un état hygrométrique et une température correspondants à 30° et 33°. Il est inutile d'insister sur l'importance du progrès qui quadruplait la production d'un étendage. Je ferai remarquer, cependant, que les températures du psychromètre, auxquelles s'est arrêté Camille Kœchlin, correspondent assez exactement avec celles établies par Lefèvre, dans la maison Scheurer-Roth, en 1853.
Camille Kœchlin : 40° à 45°.
Lefèvre : 41° 1/4 à 45° (Réaumur 33° à 36°).
Voy. la note 2 de la page 305.

Digitized by Google

Chlore bouillant, 30' (comme le prémier).

Chlorage au tambour, si c'est nécessaire, avec chlorure de chaux 1/20, laver, sécher à l'étendage.

Noir, rouge, mais et violet.

Cet article subit le même traitement. L'avivage en nitromuriate est à surveiller de très près, cette opération exigeant un homme très expérimenté.

Noir AS 1 :

1 partie en vol. Noir K 1/1,
Noir S 1.

Noir S 1 :

4 k. mordant noir n° 1.
1 k. extrait de campêche 4° B.
et par litre
875 gr. amidon grillé foncé.

Mordant noir N° 1 :

60 lit. ac. pyroligneux 2° B.
20 lit. eau,
40 lit. pyrolignite de fer 14° B.
1750 gr. ac. arsénieux.
Cuire 5 minutes.

Noir K 1/1 :

15 k. amidon,
7 1/2 k. amidon grillé foncé,
12 lit. eau,
12 lit. ac. pyroligneux,
45 lit. pyrolignite de fer à 10° B. fait avec de l'acide pyroligneux rectifié,
3 lit. acide chlorhydrique 22° B.,
1 1/2 lit. huile tournante,
4 1/2 lit. arsénite de soude à 48° B., bien cuire et ajouter
3 lit. ac. pyroligneux 2° B.
3/4 lit. extrait de campêche à 20°.
112 gr. bichromate de potasse } dissoudre.

3e ÉPOQUE.

1869-1870. Noir d'aniline. Rouge garance et orange de chrome.

(Extrait du cahier de fabrication de Steinbach-Kœchlin de 1873.)

Impression.

Fixage.

Passage en sulfate de soude, à 32° B., temp. 50°, durée 45" dans chaque cuve. Ces cuves à roulettes sont munies chacune d'un exprimage au milieu. Capacité de chaque cuve : 1350 litres.

1re *Teinture en chrome*, pour 6 pièces :

1 500 bichromate,
2 500 craie, } à 56° (45° Réaumur).

Durée 3/4 d'heure.
3 passages à la machine à laver.

Teinture en fleur de garance :

6 pièces de 75 mètres percale. Entrer à 30° et monter régulièrement en 2 heures à 72°.
1 machine Tulpin sur le ruisseau, 2 machines à laver.

1er *Savon :*

2 500 savon, 1 heure à 73°, vider la cuve en y laissant les pièces, la remplir d'eau, laisser marcher, vider encore, la remplir d'eau et donner :

2e *Savon :* 1 1/2 heure à 63°, du reste comme le premier, vider la cuve, la remplir d'eau, faire marcher, et sortir.

2e *Teinture en chromate :*

2 k. bichromate de potasse.

On fait plusieurs passages dans la même cuve, en renforçant de 500 gr. bichromate pour chacune, laver 1 fois à la machine.

Acidulage :

125 à 250 gr. ac. sulfurique à 52° B., 1/2 heure à 44°, rincer en cuve.

3e *Savon :*

2 500 savon, 3/4 d'heure au bouillon, vider, rincer en cuve sans sortir, remplir d'eau et donner :

4e *Savon*, comme le 3e, au bouillon.

5e *Teinture en chromate :*

3 k. bichromate de potasse, 3/4 d'heure à froid pour une 2e partie, renforcer avec 1 k. bichromate; 1 lavage à la machine à laver; exprimer au squezzer, tirer au large en plis mécaniquement.

Virage : Dans la chaudière carrée, à roulettes, contenant 2400 litres eau bouillante, on ajoute :

6 k. bichromate de potasse.
6 lit. chaux éteinte, 40 lit. eau. } 500 gr. chaux vive, 2000 eau, remettre au poids de 2k500

Durée : 3 minutes.

La pièce passe, en sortant, dans une petite cuve de lavage au large, où l'eau se renouvelle pour chaque pièce. On ajoute au bain de virage 1 lit. bain de chrome et chaux du bain suivant :

3 k. bichromate,
4 lit. chaux éteinte,
40 lit. eau.

1 passage à la machine à laver.
Exprimer, tirer au large.

Chlorage au foulard :

2 parties chlorure de soude à 5°,
20 parties eau.

Sécher à mesure au tambour.
Laver une fois à la machine.

5e *Savon*, pour 6 ou 9 pièces :

2k,500 savon, 3/4 d'heure au bouillon.

Laver 2 fois à la machine.
Exprimer et sécher à l'étendage.

Rouge AS 50 :

40 lit. mordant fort n° 1,
12 k. amidon grillé,
6 k. amidon,
2 lit. huile tournante,
1/2 lit. lima 2°,
125 gr. bichromate de potasse. } cuire à la vapeur pendant 2 h. 1/2 à 3 heures et ajouter à 50° :

Digitized by Google

4 k. pyrolignite de chaux dissous dans
4 lit. ac. acétique à 7 1/2°, puis à tiède :
3 k. sel d'étain dans
1 lit. d'ac. muriatique 22°.

Maïs AS.

12 lit. eau,
1 k. 500 amidon blanc,
1 k. 800 amidon grillé,
5 k. 250 acétate de plomb,
3 k. nitrate de plomb,
125 gr. carmin d'indigo,
125 gr. huile tournante.
} cuire 2 heures à la vapeur.

Noir 1865. DO :

48 lit. eau.
16 k. amidon blanc,
16 k. amidon grillé,
5 lit. aniline,
500 gr. noir de fumée.
5 k. chlorate de potasse,
5 k. sel ammoniac.

Cuire 3 heures à la vapeur et ajouter à froid :

5 lit. sulfure de cuivre en pâte *B*.

Sulfure de cuivre en pâte B :

Sulfure de sodium à 40°.

10 lit. soude caustique à 38° B.
2k,500 fleur de soufre, dissoudre à froid.

Verser la proportion ci-dessus de sulfure de sodium dans un baquet contenant :

12 k. sulfate de cuivre cristallisé,
300 lit. eau à 80°.

Laver 3 fois par décantation, filtrer, laisser égoutter pour obtenir 12 k. de sulfure hydraté, il contient 75 °/₀ d'eau.

1863. Carreaux enluminés réservant des fonds gris, mode, réséda, olive d'application (1).

Cette fabrication était exécutée sur tissu mordancé en stannate de soude; elle comportait 3 passages sur machine à imprimer :

1° Impression d'un travers puce ou rouge à teindre en garancine. Cette première impression d'un travers puce ou rouge caractérise l'article;

2° Impression d'un long à 2 ou 3 couleurs, par exemple : *Puce vapeur*, *violet d'aniline* (rosolane) au tannin et *jaune* de graine de Perse à l'étain.

Vaporisage.

3° Impression faite sur la marchandise vaporisée, d'un plaqué au double rouleau mille-points, avec gris, bois, mode, réséda, olive d'application que l'on suspendait pendant 2 à 3 jours à l'étendage et sous lesquels le jaune et le violet faisaient réserve.

Il ne restait qu'à laver au traquet pendant 20 minutes et sécher à l'étendage.

Recette du jaune 3 123 A, employé dans cet article :

410 eau d'adragante,
140 graine de Perse à 30° B. (autrefois avec graine de Perse à 16° B),
370 acide acétique,
150 oxyde stanneux en pâte lavée,
50 sel d'étain.

1863-1866. Article vapeur avec violet de rosolane sur mordancé en stannate.

Cette fabrication est représentée par dessins appropriés au genre garancine dans lesquels le violet tient la place du rouge.

Exemples : fond mode, ou cachou, ou bois, ou olive, avec soubassement puce et violet ou double violet, souvent contouré de blanc, parfois avec un jaune.

Racinages ombrés à trois tons : puce violet moyen et violet clair, entre les racinages formant colonnes, un effet blanc travaillé de picots noirs formant dessin.

Fond puce ou fond noir avec objets violets en camaïeux, objet blanc et parfois un vert-feuillage.

Carreaux demi-camaïeux noir, puce et violet.

Ce genre s'imprimait sur tissu mordancé en stannate de soude, avec puce aux bois, lilas de rosolane foncé, à l'amidon, lilas de rosolane clair à la gomme, ces deux couleurs au tannin. Un fond venait s'y ajouter, de couleur mode, cachou, bois, olive, au chrome, ce fond tombait sur le soubassement puce.

Après impression, on suspendait les pièces pendant 4 à 6 heures dans un local humide, et l'on vaporisait pendant 45 minutes en doubliers propres. Le lendemain, on lavait au traquet pendant 20 à 25 minutes et l'on séchait à l'étendage.

En 1864, cette fabrication s'enrichit d'un rouge au carmin de cochenille fixé à l'albumine.

De 1865 à 1866 commencent les imitations du genre garancine en couleurs vapeur avec rouge albumine au carmin de cochenille, jaune de graine de Perse à l'étain, violet de rosolane au tannin, comme couleurs d'enluminage sur fond de couleurs au chrome, mode ou cachou, tombant sur soubassement puce, ou bien : fond demi-camaïeu puce, lilas moyen et clair avec objet noir, cachou, jaune et rouge.

Le carmin de cochenille valait, à cette époque, 75 fr. le kilo.

Recette du rouge au carmin :

420 eau,
260 carmin de cochenille,
40 ammoniaque,
80 tartrate d'étain et d'ammoniaque,
200 albumine d'œufs sèche.

Tartrate d'étain et d'ammoniaque :

2 lit. ammoniaque,
2 k. acide tartrique,
1 lit. oxyde stanneux en pâte, lavé et égoutté.

Cette couleur se faisait également à la caséine pour l'impression à la planche.

Printemps 1864. Noir d'aniline Lightfoot sur tissu préparé en cuivre.

Préparation du tissu en solution cuivrique à 20° B. :

(1) On appelait couleur d'application une couleur susceptible de se fixer par simple suspension à l'air.

Digitized by Google

207 sulfate de cuivre,
27 acétate de cuivre,
766 eau.

Dissoudre et passer par une toile.

Sur tissu plaqué dans cette solution et séché, on imprimait un noir composé de chlorate de potasse, de sel ammoniac, d'eau de gomme Sénégal et de chlorhydrate d'aniline à 15° B.; le chlorhydrate d'aniline cristallisé ne se trouvait pas dans le commerce à cette époque.

Le noir ainsi obtenu offrait l'avantage de ne pas verdir et de ne pas attaquer les racles.

Un échantillon de ce noir humecté et introduit dans une atmosphère concentrée d'acide sulfureux n'a pas verdi.

1865. Noir d'aniline et orange de plomb.

Cette fabrication, définitivement établie, comportait les traitements suivants :

Traitements pratiqués en 1872.

Impression noir d'aniline 1865 O et maïs SP.

Maïs SP :

1250 amidon,
1 lit. eau,
4 lit. gomme adragante double à 120 gr. par litre,
5 lit. sulfate de plomb blanc à 21 °/₀ d'eau,
14 k. nitrate de plomb cristallisé,
16 k. acétate de plomb cristallisé,
2 k. minium pour marquer.

Cuire 2 heures à la vapeur et tamiser.

Noir 1865 O :

13 k. amidon blanc,
10 lit. eau,
13 k. amidon grillé moyen (bien délayer),
10 lit. aniline,
500 gr. noir de fumée,
5 k. chlorate de potasse,
5 k. sel ammoniac.

Cuire 2 heures, et à froid :

3 lit. sulfure de cuivre en pâte,
3/8 lit. sulfure de sodium à 40° B.

Oxydation 12 à 18 h. maximum à l'étendage, température 30 à 32° avec 6° de différence au thermomètre mouillé.

Passage en acide sulfurique à 30° B. 1 1/2 minute. Température 38°.

Teinture en chromate en cuve et à froid, 40 minutes. 3 k. bichromate de potasse pour 6 à 8 pièces, lavage.

Virage en orange, comme pour l'article aurifère.

Chlorage léger au foulard. Hypochlorite de chaux 1/24.

Passage en chaux bouillante dans une chaudière carrée à roulettes d'une capacité de 2250 lit.; on y verse 3 à 5 lit. eau de chaux composée de 3 k. chaux vive, 20 lit. eau.

Durée de passage : 1 1/2 minute.

Cette opération enlève au blanc sa teinte jaunâtre.

Passage en savon, en cuve :

1 1/2 à 2 k. de savon pour 6 pièces de 50 mètres. 1/2 h. à 56°.

En 1864, cette fabrication se faisait sur tissu préparé en cuivre ; le noir Lauth permit d'éviter cette complication.

1865. Meuble fond rouge garancine avec rentrures à la planche.

Cet article est représenté par la grisaille fond rouge. Ces gris, rentrés à la main, étaient à l'albumine. Le fond rouge était vif et très nourri.

Fabrication :

Préparation du tissu en sulfate de magnésie.
1000 eau,
25 gr. sulfate de magnésie.

foularder au rouleau et sécher à la chambre chaude.

Impression d'un rouge à l'aluminate de soude.

Suspension à l'étendage.

Dégommage en silicate de soude et sel ammoniac.

Teinture en garancine; la nuance du rouge, après teinture, est un grenat foncé.

Après teinture, on donne au total 6 savonnages, 2 acidulages (nitromuriate) étain et savon, 1 chlorage en cuve en boyau, 1 chlorage au tambour, lavage et séchage à l'étendage.

1865. Fond rouge garancine avec noir d'aniline.

Impression sur tissu blanc d'un noir d'aniline et d'un rouge à l'acétate d'alumine (acide acétique saturé de gelée d'alumine pure).

Oxydation et dégommage ordinaires.

Teinture en garancine et traitement comme pour l'article précédent.

1866. Noir d'aniline et orange de plomb sur petit bleu.

On imprime sur petit bleu indigo un maïs ou or au sous-acétate de plomb et, en deuxième impression un soubassement noir d'aniline. Ce sel de plomb réserve le noir d'aniline. On peut, aussi bien, imprimer sur petit bleu un dessin cadrant à deux couleurs : Sous-acétate de plomb et noir d'aniline objet ou fond.

Les plus jolis effets obtenus dans cette fabrication ont été produits par l'impression d'un soubassement orange réservant un soubassement noir.

Les traitements sont identiques à ceux appliqués dans l'article orange de plomb et noir d'aniline.

1872. Fond rose laque de garance.

60 lit. laque de garance
3 lit. acide acétique 8°
6 à 7 k. acide oxalique
} remuer 2 heures, laisser 24 heures en contact en remuant de temps à autre.

40 lit. adragante
2 lit. acide acétique 8°

enfin, ajouter au tout

1 lit. acide nitrique 36°.

Couper à la gomme adragante.

Digitized by Google

Laque :

Dans un cuveau de 750 lit. à moitié plein d'eau à 30°, refaire dissoudre :

5 k. cristaux de soude
45 k. alun en poudre.

Chauffer à 40° R. et ajouter :

180 k. résidu de fleur de garance.

Remplir d'eau et chauffer à 40°.

Remuer 1 heure, laisser déposer, filtrer le clair, soit 240 lit., que l'on divise en 4 portions de 60 lit. chacune dans un cuveau ; ajouter 6 lit. soude caustique 10° B., bouillir 5' et verser 2 portions dans un cuveau de 300 lit., laisser reposer, décanter. Remplir 1 fois, décanter, filtrer sur calicot 10 jours ; les 4 portions sur 2 filtres, on obtient 10 à 12 k. de pâte ; il ne faut pas la presser, elle deviendrait terreuse.

Cette couleur de fond était principalement appliquée à l'article meuble.

FABRICATIONS CRÉÉES DANS LA MAISON FRÈRES KŒCHLIN.

1873. Fond prune une couleur.

En 1873 apparut une nuance nouvelle sur coton : un prune d'une richesse incomparable et se prêtant à l'impression des dessins une couleur à fond. Cette nouveauté était obtenue en remontant en violet d'aniline un mordant puce (alumine-fer) préalablement teint en garancine et sumac avec addition de craie.

Ces deux teintures furent, dès le début, réunies en une seule.

Article riche réservant un fond ou un soubassement à l'albumine.

Ce genre était exécuté avec les couleurs ordinaires, on ajoutait aux rouge et rose d'alizarine de l'oxyde stanneux.

Le blanc était au nitrate d'ammoniaque et oxyde stanneux.

Après un vaporisage d'une heure, on imprimait un fond uni ou un soubassement à l'albumine et l'on réalisait ainsi des fonds divers, entres autres le ciel à l'outremer et vert Guignet.

L'article soubassement se faisait avec des couleurs foncées que les couleurs d'enluminage réservaient assez bien.

Cette fabrication exigeait un savonnage énergique dont on poussait la température jusqu'à 80°.

1874-1875. Enlevages à l'albumine sur bleu d'indigo cuvé.

Vers 1875 parut un article qui fit la plus grande sensation dans le monde de l'impression. Il vit le jour dans la maison Frères Kœchlin. C'était un fond d'indigo foncé enluminé de couleurs enlevages variées, parmi lesquelles dominaient le blanc, le vermillon, le jaune de chrome. Tous les fabricants aussi bien que la clientèle, qui fit à cette nouveauté un accueil exceptionnel, en furent émerveillés. C'était, au dire des connaisseurs, le plus bel article que l'impression eût produit depuis cinquante ans dans le genre enlevage, et le digne pendant des enlevages sur rouge turc créés par Daniel Kœchlin.

On voyait bien que les couleurs ne pouvaient être fixées qu'à l'albumine, on concevait que ce fixateur en solution aqueuse pouvait être susceptible de dissoudre du chromate de potasse ou un chromate soluble et permettre, une fois imprimé, de produire l'enlevage sur l'indigo par un simple passage en acide oxalique. Mais comment fixer l'albumine ?

Or, Camille Kœchlin avait trouvé non seulement que l'eau d'albumine peut dissoudre des quantités de chromate alcalin, sans perdre aucune de ses propriétés, mais encore que la coagulation de ce fixateur se faisait pendant le passage en acide oxalique (et sulfurique) sous l'influence de l'acide chromique, au moment même où cet acide était mis en liberté pour détruire l'indigo.

La vogue de cette fabrication si remarquable n'a pas tari ; c'est par millions de pièces que doit se chiffrer sa production depuis l'origine. Comme importance, elle marche de pair avec les enlevages à la cuve décolorante sur rouge turc, dus à Daniel Kœchlin, et les enlevages à l'albumine sur noir d'aniline dus à M. Prud'homme.

Ces trois fabrications sont les plus belles qu'on ait faites, et peut-être celles qui ont le plus de mérite parmi les articles enlevages.

Communications faites par Camille Kœchlin au comité de chimie.

1869 (3 février). Solubilité de l'indigo dans les sels d'aniline.

1873 (15 janvier). Une matière colorante dissoute dans la paraffine fondue pourrait servir à marquer les tissus.

1873 (12 février). Décoloration notable par la gelée des plis extérieurs d'une pièce teinte en indigo.

1875 (9 juin). Rapport sur une machine à 8 couleurs, de MM. Tulpin. Introduction, en 1864, chez MM. Frères Kœchlin, du rouleau d'eau, par le contremaître Assenmacher.

1876 (12 janvier). Gomme extraite de la garance par Pernod. Cette gomme épaissit quatre fois plus que celle du Sénégal.

1877 (t. XLXII, p. 377). 11 avril. Noir inverdissable, priorité de la maison Frères Kœchlin.

1878 (t. XLVIII, p. 32). Un mélange de ferricyanure de potassium et nitrate de plomb ronge à la température des chambres d'oxydation.

1878 (t. XLVIII, p. 97). Bleu obtenu par le mélange d'un violet et d'un vert d'aniline.

1879 (t. XLIX, p. 72). Falsification de la céruléine avec la galléine.

1880 (t. L, p. 107 et 114). Application du naphtol à la conservation de l'albumine. L'acide salicylique et les salicylates ne préviennent pas la décomposition de l'albumine.

1881 (t. LI, p. 25). Saponification de l'huile tournante à froid. La réputation de Thomas Hoyle pour le violet de garance était due à l'emploi d'un savon de suif refondu avec de l'huile de palme.

1882 (t. LII, p. 99). *Noir de houille à l'albumine.* La houille réduite en poudre impalpable, et appliquée à l'albumine, possède la même teinte et la même solidité, à tous les agents, que le noir de fumée.

1883 (t. LIII, p. 15). *Alumine transparente comme du verre.* Ce corps s'obtient par la décomposition de l'acétate tribasique, qui ne reste liquide qu'au-dessous de 10°. Au-dessus de cette température, il s'épaissit et finit par durcir en

Digitized by Google

quelques heures, et passe à l'état insoluble; les alcalis sont sans action sur lui. Dès que l'acétate devient visqueux, il exhale l'acide acétique et dégage des bulles de l'acide carbonique qui se trouve expulsé, de même que l'acide acétique, par l'inversion des propriétés de cette alumine.

1883 (t. LIII, p. 39). Vert au phosphate de cuivre, au phosphite, à l'hypophosphite.

1884 (t. LIV, p. 31). La flavaniline est plus complètement fixée sur soie et sur laine lorsqu'on ajoute à la couleur de l'acide tartrique et de l'acétate de magnésie.

L'auramine est le plus beau jaune connu. Il faut, pour le fixer sur coton, l'employer avec son poids d'acide tartrique et six fois son poids de tannin. Le sulfoléate ne donne pas de bon résultat avec ce colorant. L'auramine du commerce renferme 80 °/₀ de dextrine.

Le jaune de graines de Perse à l'étain demande un mordant répondant à la formule Sn^2O^3, grâce auquel il atteint son maximum de beauté et de solidité au savon.

1885 (t. LIV, p. 85). Le prussiate rouge et le carbonate de soude ont servi à débouillir le vert Guignet.

1885 (t. LIV, p. 110). Conditions dans lesquelles l'alumine peut déplacer l'ammoniaque. (Travail en collaboration avec Math. Plessy).

1885 (t. LV, p. 82). Oxydation de l'anthramine par le bistre de manganèse.

1885 (t. LV, p. 69). Virage du bistre manganèse par les alcaloïdes naturels. La strychnine, la quinine, la morphine, la codéine, l'atropine, la brucine ne donnent pas de coloration.

1885 (t. LVI, p. 5). Présence obligatoire de l'azote dans les matières colorantes bleues organiques. L'outremer est soluble dans l'acide sulfurique concentré, la dissolution en est parfaite et très stable.

1886 (t. LVI, p. 24). La soude caustique concentrée, à 30° Baumé, par exemple, n'altère pas la fécule, elle ne la dissout que lorsqu'elle est moins concentrée.

1886 (t. LVI, p. 24). Substitution de l'acide formique à l'acide acétique dans le vert de Schweinfurth.

1887 (t. LVII, p. 28). Dissolution de l'aniline dans l'eau de savon.

1887 (t. LVII, p. 63). L'arsenic quadruple la fixation du fer, mais en présence de l'alumine seulement.

1888 (t. LVIII, p. 16). Résistance du parement aux opérations du blanchiment.

Produits exposés en 1876 par Camille Kœchlin à l'Exposition de la Société industrielle de Mulhouse.

Hydrate d'alumine solide provenant de la gelée d'alumine du commerce et séchée par un procédé qui lui conserve sa solubilité dans l'acide acétique.

Chromate double de plomb et de potassium. — Quand ce sel se produit dans les teintures, on ne parvient à le virer qu'après l'avoir traité par un acide capable de déplacer l'acide chromique.

Notes diverses extraites de la correspondance de Camille Kœchlin et de Daniel Kœchlin,

Par Horace Kœchlin.

1830. Il écrit à son père : « On commence ici (en Angleterre) à monter des machines à trois et quatre couleurs. Tous les fabricants veulent en avoir.

1831. Camille Kœchlin mentionne les réserves à la cire pratiquées aux Indes.

1832. Application de l'oxyde chromique sur les étoffes, — gris de chrome (1).

1837. Pour jaunir le rouge turc, on le fait tremper pendant 48 heures dans une solution d'acide nitrique au dixième à 50° C.

1839. Rose d'alizarine d'application, en dissolvant la laque de garance dans l'acide nitrique ; on vaporise et passe en craie.

1840. Addition d'acide oxalique aux couleurs de laine à vaporiser.

1847. Sur les conseils de Camille Kœchlin, Daniel Kœchlin ajoute aux teintures en garance 100 gr. d'acide oxalique par teinture.

1852 (11 février). Vert au nitrate de chrome.

1852. Son père lui écrit : « Ton addition d'arsénite ou d'acide arsénieux au mordant de fer pour violet et le puce fleur est une fameuse affaire. »

1853. Dans l'histoire des applications du chrome se trouvent les observations suivantes :

L'oxyde de chrome est un mordant pour d'autres oxydes : pour l'alumine, le fer, le cuivre.

L'acétate de chrome déplace l'alumine.

Le mordançage de la laine en bichromate, avec passage subséquent en sulfite de soude.

Le chromate de plomb bleuit deux fois son poids d'indigo et oxyde cinq fois son poids de couperose.

Le chromate de potasse basique réserve le bleu solide.

Le cachou demande, pour son oxydation, les 2/5 de son poids de bichromate.

Le campêche à 20° : 100 gr. de bichromate par litre.
Le Ste-Marthe : 50 — — —

APPLICATION DE LA « GOMME VIERGE VÉGÉTALE » A L'IMPRESSION

Par M. ACHON-BITZ.

(*Échantillons nos 79 à 82*).

Ce nouveau produit est liquide naturellement, sans addition d'eau et peut se solidifier; il a été récemment présenté dans l'industrie et la thérapeutique, et vu ses résultats vraiment avantageux sur toutes les autres gommes, il mérite d'appeler notre attention.

Le genre de plantes grasses, qui appartient à la famille de celles qui produisent la *gomme vierge*, se compose de plusieurs espèces et se nomme scientifiquement *Mesembryanthemum*, divisé en groupes classifiés; beaucoup ne servent que comme plantes décoratives dans les jardins et parcs publics.

(1) L'application de l'oxyde vert de chrome obtenu par précipitation sur la fibre est la première fabrication créée par Camille Kœchlin.

Digitized by Google

Mais les espèces qui, jusqu'à présent, s'acclimatent dans nos pays du sud, y croissent avec une facilité extraordinaire et produisent le fruit d'où l'on retire la gomme, sont l'*Edule Lineo* et l'*Acinaciforme Lineo*; leur fruit est ovale et de la grosseur d'un œuf de poule; elles ont été découvertes et importées du cap de Bonne-Espérance par M. Rafaël Maestre et Olivares de Onteniente, province de Valence, en Espagne.

Les nombreuses études et expériences qu'a faites M. Maestre sur ces plantations et sur les différentes phases que suit la gomme une fois retirée de son fruit, ont donné comme résultat le beau produit qui aujourd'hui nous occupe.

Cette gomme est appelée vierge, car elle se forme dans l'intérieur d'une capsule en forme de coupe ovale fermée hermétiquement, et, par ce fait, il est totalement impossible que l'air y puisse pénétrer et par conséquent rien qui puisse lui être nuisible. Cela seul suffit pour comprendre qu'elle a de l'avantage sur les autres gommes appelées arabiques, du Sénégal, Grabaux, etc., que l'on retire des différentes variétés de l'*acacia*, tel que l'*acacia Vereck*, l'*acacia Seyal*, l'*acacia Adansonie* et d'autres, par une incision ou fente faite à la partie extérieure de l'écorce; celles-ci, depuis le commencement de leur découlement jusqu'à leur récolte, sont exposées à l'intempérie, et par ce moyen il s'y adhère toutes sortes d'impuretés, telles que poussières, microbes, insectes, etc., etc., et les rendent telles qu'elles sont inclarifiables, prennent une saveur insipide, et plus tard se corrompent quand elles sont trop de jours à l'état liquide, tandis que la *gomme vierge végétale* sort liquide et pure quand elle est retirée de sa capsule, par le moyen d'une presse spéciale; sous sa première pression, le liquide est incolore, d'une saveur agréable et inodore, très riche en arabine : on la solidifie par évaporation et on obtient, avec 50 % de perte, des morceaux blancs et très brillants, fendillés à l'intérieur comme à l'extérieur, pouvant leur donner toutes formes et grandeurs voulues; elle n'est pas facile à falsifier comme les autres gommes, car elle ne se prête à aucun mélange. La deuxième pression donne le liquide un peu blond, de même richesse et de même consistance que celui de la première, et ce n'est qu'après une troisième et dernière pression que l'on retire déjà les résidus qui, après un simple traitement, viennent à donner une gomme de forte consistance, d'une couleur assez foncée, un peu acide et d'une saveur âcre, pouvant être utilisée pour les différentes industries citées plus bas. L'analyse de la première et deuxième pression donne le même résultat que celui des gommes arabiques; mais celles-là sont de beaucoup plus pures que toutes les autres, et d'une transparence due, comme il est dit plus haut, à la manière dont elle est produite.

Elle est reconnue dans la médecine comme supérieure aux autres, peut être utilisée dans la droguerie, la pharmacie, la confiserie, la distillerie, pour faire des pâtes, des sirops, des bonbons, des médicaments contenant des matières insolubles en suspension; dans les apprêts fins, la lingerie, la confection des dentelles, etc., etc. Dans l'impression des couleurs délicates, elle donne des résultats plus purs et plus vifs. Nous l'avons imprimée, comparativement avec la gomme arabique, dans un saumon d'alizarine et un bleu méthylène, comme on peut en juger par les nos 79 à 82 de la carte d'échantillons.

Ces échantillons ont été faits dans l'usine de MM. Boada et Serradora à Barcelone.

Dans les apprêts de tissus de coton de toutes sortes, elle pénètre mieux dans la fibre sans ternir les couleurs et, dans l'apprêt des singalettes et autres tissus du même genre, ne laisse point de cristaux, donnant autant de raideur qu'on peut le désirer et n'est point déliquescente; elle sert pour les apprêts des tissus de laine et de soie, et pour la fabrication des chapeaux elle surpasse en perfection tous les encollages connus jusqu'à ce jour; celle de la troisième pression sert pour le collage des étiquettes, enveloppes, timbres-poste, etc., etc., pour la fabrication des allumettes, de l'encre, du cirage, et peut être utilisée, vu sa consistance, par les ébénistes et les menuisiers.

La culture est tellement intéressante, sous le point de vue agricole, comme facile, productive et de beaucoup de rendement, que je m'en occuperai plus tard, comptant que cela intéressera aussi bien les industriels et les agriculteurs que le commerce en général, vu le rôle important que joue la gomme dans tout l'univers, surtout s'agissant d'une affaire particulièrement intéressante pour les industries auxquelles s'adresse cette *Revue*.

NOUVELLES COULEURS

Bleu immédiat rongé (*Cassella* et *Manuf. Lyonn.*).

(*Échantillons nos 75 et 76.*)

Nous avons indiqué, le mois dernier, que le bleu immédiat se rongeait comme l'indigo. Nous indiquerons aujourd'hui la façon de procéder, qui ne diffère d'ailleurs en rien de celle employée pour l'indigo.

Les fonds sont obtenus par le foulardage dans un bain qui ne doit avoir aucun contact avec le cuivre, bronze ou laiton; la bassine sera donc en fonte ou en bois. On teint comme nous l'avons indiqué, en présence de sulfure de sodium, de sel marin et de carbonate ou de soude caustique. On teint à 90° C., et laisse ensuite en tas, puis vaporise sans pression, avec adduction d'air (air comprimé ou compresseur d'air).

Pour ronger, on emploie un rongeant au chlorate et ferrocyanure, p. ex. :

30 p. chlorate.
22 p. ac. tartrique.

Digitized by Google

13 p. ferrocyanure de sodium.
25 p. d'eau.

que l'on mélange à l'épaississant choisi, 60 p. de gomme 1/1 si l'on veut.

Le rongeant imprimé, on passe en Mather-Platt une ou deux fois, lave au large, dans une solution chaude de soude caustique à 10 gr. par litre, et ensuite dans l'eau; si on lave à la continue, la soude est renfermée dans le 1er et même, s'il en est besoin, dans le 2e compartiment de la cuve.

Les enlevages colorés se font avec les couleurs à l'albumine ou avec les couleurs diamines.

L. L.

INDOCHROMOGÈNE S (*Sandoz*).

(*Échantillons nos 77 et 78.*)

Ce colorant dépend du brevet français 234838 des 8 mars et 25 juillet 1899, intitulé : Préparation d'acides oxyiminophénol thiosulfoniques et leur emploi dans l'impression. Il s'applique sur mordant de chrome, le tissu étant passé en huile alcaline, et imprimé avec :

4 p. indochromogène S dissous dans
22 p. d'eau.
6 p. acétate de chrome 15° B.
3 p. — de chaux 15° B.
65 p. épaississant.

On vaporise, dégomme, lave, etc.

Pour enlever sur tissu, on foularde dans un bain analogue au précédent, mais sans épaississant et addition d'ac. acétique, on emploie le rongeant au chlorate-prussiate.

NÉROL B ET BB (*Actiengesellschaft, Berlin*).

Ce sont deux colorants noirs pour laine qui font suite aux noirs pour laine de la même maison; la marque B est un mélange de BB avec un colorant orange et donne par suite un noir moins bleuâtre que le colorant BB. Les nérols se teignent en présence de sulfate de soude et d'acide acétique; ils unissent assez bien et le bain de teinture est épuisé facilement. La solidité aux acides, aux alcalis et au frottement est bonne; la solidité à la lumière est moyenne. Ce qui caractérise surtout ces deux colorants, c'est la solidité remarquable au lavage, ce qui les destine en premier lieu à la teinture de filés pour tricotages.

Réactions.

	Nérol B	Nérol BB
Aspect.	Poudre noir bleu.	Poudre noir bleu.
Solut. dans l'eau.	Peu soluble à froid, soluble à chaud, en noir violet.	Id., coloration noir violet bleuâtre.
HCl.	Précipité noir bleu.	Id.
NaOH.	Précip. noir violet.	Id.
H^2SO^4 concentré.	Solution vert bleu, par addition d'eau vire au bleu rougeâtre, finalement précip. noir bleu.	Solution bleu verdâtre, pour le reste comme la marque B.
$HCl + SnCl^2$.	Précip. noir bleu, qui se dissout peu à peu à froid en deven. incolore.	Id.
Alcool.	Peu soluble, coloration noir violet.	Peu soluble, coloration noir bleu.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 12 juillet 1899.*

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Fischesser, Grandmougin, Jaquet, Jeanmaire, Oswald, Henri Schmid, Cam. Schœn, Félix Weber, Weiss, Wild, Freysse ; total : douze membres.

Le comité étudie la question, soulevée dans la dernière séance par M. F. Weber et examinée depuis par la commission nommée à cet effet, sur la mercerisation du coton ; les membres présents sont d'accord pour admettre que les brevets Thomas et Prévost, brevet principal et brevet additionnel, ne constituent aucune nouveauté par rapport aux procédés déjà publiés ou brevetés.

Le fait d'exercer une forte tension sur le tissu mercerisé n'implique, en aucun cas, une nouveauté, car, dans les brevets et publications antérieurs, la tension est indiquée sans aucun degré de limite et les qualités extérieures de la fibre de coton mercerisée avec tension ont été reconnues et décrites. En outre, de tout temps on a utilisé de préférence les cotons d'Egypte pour obtenir des tissus à apprêts brillants : il était donc naturel de donner la préférence à ces derniers, à l'exclusion des autres qualités de coton, pour produire les articles destinés à imiter la soie.

L'ordre du jour, encore très chargé, est renvoyé à la prochaine séance.

La séance est levée à 7 heures 1/2.

ROUEN. — *Séance du 10 mars 1899.*

Étaient présents : M. Reber, président; MM. Blondel, Piequet, Hoffmann, Le Roy, Schultz, Monet, Kien, Maridort, Dubosc, G. Reber, Bertin.

Absent et excusé : M. Lailler père.

La correspondance comprend :

— Une lettre du comité des beaux-arts faisant connaître la décision prise en assemblée générale, à propos de l'érection d'un monument à la mémoire de M. Ch. Besselièvre, et invitant le comité de chimie à nommer un délégué au comité d'exécution dudit monument.

M. Monet accepte de représenter le comité.

— Une lettre de l'Association pour l'emploi industriel de l'alcool, invitant la Société à la réunion générale, le 2 mars. — Il a été répondu à cette lettre par une demande de renseignements sur l'Association et ses travaux.

— Une lettre de M. Garçon, annonçant la création à Paris d'un « Institut universel des sciences appliquées » ayant pour but d'établir un centre de renseignements industriels scientifiques et techniques absolument désintéressés.

Digitized by Google

REVUE DES JOURNAUX

L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES EN 1898

Par M. A. BUNTROCK.

Extrait de la *Zeitschrift für Angevandte Chemie*, 1899, 321.

Triphénylcarbinol (*suite*).

Mentionnons encore les colorants de cette classe, dont le mode de formation ne permet pas d'indiquer la constitution exacte des produits définitifs.

D'après le D. R. P. 100556 (*Meister*), on obtient, par l'action de l'acide sulfurique fumant sur les chlorhydrates des homologues du triaminotriphénylméthane et oxydation ultérieure en solution acide, des colorants bleus, dont la nuance est d'une pureté remarquable. Ces colorants dérivent probablement d'une base homologue de la paraleucaniline, contenant le groupe SO^3.

La société *Vidal Fixed aniline deyes Limited* décrit, dans le B. F. 277670, des colorants obtenus par condensation directe (sans oxydation) des hydrates avec les hydrazines aromatiques, en présence de l'acide sulfurique concentré ; le leucocomposé intermédiaire est transformé immédiatement en colorant, sans qu'il y ait oxydation par l'oxygène de l'acide sulfurique.

M. Jules Ville obtient des colorants genre triphénylméthane, en chauffant 1 molécule d'acide rosolique avec 3 molécules de phénylhydrazine (D. R. P. 100555).

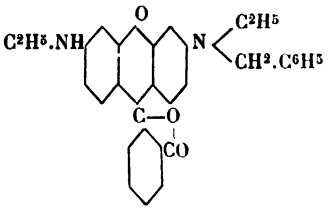
Rhodamines, fluorescéines.

On admet généralement qu'il est indispensable, pour la formation des rhodamines, que dans les métaaminophénols servant de point de départ, la position para, par rapport au groupe AzH^2, soit libre, puisque le carbone typique se fixe précisément en cette position para; d'après le D. R. P. 96108 (*Bindschedler*), les acides amino-oxybenzoylbenzoïques dialcoylés se condensent aussi avec les métaaminophénols, dont cette position para est substitué (*p.*-amino-*o.*-crésol) pour former des colorants phtaléiniques basiques ; ces colorants, qui dérivent probablement de la série rhodolique, teignent le coton mordancé au tannin, en nuances bien plus jaunâtres que la rhodamine 6G, mais ils sont très peu solides au lavage.

Au lieu de condenser 1 mol. d'anhydride phtalique avec 2 mol. de *m.*-oxyphényl-*o.*-tolylamine (D. R. P. 44002 et brevets additionnels), la *Badische Anilin und Sodafabrik* remplace 1 mol. de cette amine par 1 mol. d'un autre aminophénol ou par 1 mol. de résorcine (D. R. P. 96668) ; on obtient ainsi des *o.*-tolylrhodamines et des *o.*-tolylrhodols asymétriques, rouge violet à rouge jaunâtre, qui sont transformés en produits solubles à l'eau par sulfonation ultérieure.

Un brevet analogue de la même maison concerne une modification du D. R. P. 59996 (condensation de 1 mol. d'anhydride phtalique avec 2 mol. d'éthylbenzyl-*m.*-aminophénol) consistant à former le produit intermédiaire, à molécules égales de ces deux corps, et à ajouter ensuite 1 mol. d'un autre phénol métasubstitué convenable ou 1 mol. de résorcine, pour former le produit définitif (D. R. P. 98971). Par l'action de l'acide sulfurique concentré à température élevée, on transforme ces produits de condensation en colorants basiques, ou bien, en sulfonant à froid avec l'acide fumant, on produit des colorants pour laine.

Par exemple, la condensation de 1 mol. d'anhydride phtalique avec 1 mol. d'éthylbenzyl-*m.*-aminophénol en premier lieu, suivie d'une condensation subséquente avec 1 mol. de monoéthyl-*m.*-aminophénol, fournit l'éthylbenzyléthylrhodamine suivante :



Gilliard, Monnet et Cartier proposent, dans le D. R. P. 100779, de remplacer l'anhydride phtalique par la saccharine, dans la condensation du premier composé avec la résorcine ou avec les métaaminophénols alcoylés. Il a déjà été question de cette réaction intéressante dans cette *Revue* (1).

D'après le E. P. 8175^{97} de la même maison, on obtient des anisolines, par la réaction, en solution alcoolique, de molécules égales de rhodamine et de potasse caustique, le sel de potasse correspondant étant stable dans ces conditions ; ce sel est chauffé ensuite avec l'iodure de méthyl, par exemple, et il en résulte l'éther de la rhodamine, c'est-à-dire une anisoline.

Le D. R. P. 86225 (*Meister*) avait pour objet la production de colorants verdâtres, solides au foulon, par l'action de l'acide sulfurique *ordinaire* sur les fluorescéines substituées ; le brevet additionnel 97640 indique la formation de colorants semblables par l'action de l'acide *concentré* sur les mêmes composés ; comme dans le premier cas, les produits intermédiaires formés donnent les colorants désirés par un traitement aux alcalis, en solution aqueuse.

En traitant les résorcine-céruléines par les halogènes, on obtient des colorants verdâtres ou bruns, teignant la laine mordancée au chrome (D. R. P. 98075, *Meister*).

Enfin, pour terminer ce chapitre, citons la A. P. 613113, qui a pour objet la condensation d'un éther alcoylé d'un diéthylrhodol, avec l'aldéhyde formique ; les colorants de ce genre teignent le coton mordancé au tannin en rouge jaunâtre ; en imprimant ces colorants avec du prussiate jaune et de l'oxyde de zinc, on obtient des laques solides de même couleur.

La préparation des aldéhydes et des alcools aromatiques a fait l'objet d'un grand nombre de brevets

(1) Voir *R. G. M. C.* 1897, p. 347.

Digitized by Google

et ces composés étant appliqués à la préparation des colorants triphénylcarbinol, aussi bien qu'aux synthèses de l'indigo, nous avons cru devoir les traiter dans un chapitre spécial.

En chauffant au bain-marie l'alcool amino-benzylique avec les bases aromatiques ou avec les sels correspondants, on obtient, d'après le D. R. P. 96762 (*Kalle*), et avec un rendement presque théorique, des dérivés du diamino-diphénylméthane :

$$NH^2.C^6H^4.CH^2.OH + C^6H^5.NH^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix} C^6H^4.NH^2 \\ C^6H^4.NH^2 \end{matrix}\right. + H^2O.$$

Pour isoler le parachlorbenzaldéhyde des mélanges de ce produit avec l'orthochlorbenzaldéhyde, la *Soc. p. l'ind. chimique* (D. R. P. 98229) utilise la propriété de l'orthodérivé de se transformer, par sulfonation, en acide sulfonique soluble, dans des conditions d'opération qui ne modifient pas le paradérivé. Dans ce but, on traite le mélange des deux composés, tel qu'il est obtenu dans l'industrie, avec de l'acide sulfurique fumant à une température de 85° environ; en versant le mélange sulfoné sur de la glace, l'aldéhyde parachloré se dépose sous forme de cristaux, et en filtrant on obtient une solution de l'acide *o*.-chlorbenzaldéhyde-*m*.-sulfonique, qui est obtenu à l'état cristallisé par concentration dans le vide.

La valeur industrielle de la E. P. 13214[97] (*Cohen*) — préparation des aldéhydes aromatiques par l'action du tétroxyde d'azote sur les alcools correspondants, — est très douteuse.

Gilliard, Monnet, Cartier (B. F. 276258) ont trouvé que l'oxydation du groupe CH^3 ou COOH, dans le toluène par exemple, ne dépasse pas ce degré d'oxydation, si l'on a soin d'employer un excès du carbure à oxyder, en se servant de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse.

On sait que l'oxydation du chlorure de benzyle en aldéhyde n'est rien moins que nette : d'après le B. F. 258511 (*Meister*), on obtient un très bon rendement en oxydant le produit de condensation de ce chlorure avec l'aniline, la benzylaniline; il en résulte, comme produit intermédiaire, la benzylidèneaniline, qui est décomposée, par les acides dilués, en aldéhyde et en aniline. Il est évident que, dans cette réaction, on peut remplacer le chlorure de benzyle par ses dérivés substitués.

Mentionnons, à ce propos, que cette condensation des chlorures avec les amines peut être appliquée avec avantage pour séparer le chlorure de nitrobenzyle d'un mélange avec le nitrotoluène, par exemple. Par l'action du chlore sur les nitrotoluènes, entre 120° et 180°, on obtient un mélange de nitrotoluène et du chlorure correspondant, si l'on a soin de ne pas dépasser une certaine limite de chloruration, pour éviter les produits de décomposition. Il suffit alors d'ajouter un excès d'aniline, pour former la nitrobenzylaniline, et de faire passer un courant de vapeur d'eau, qui n'entraîne que l'excès d'aniline et le nitrotoluène (D. R. P. 97847, *Meister*).

Les mêmes réactions ont lieu si l'on remplace l'aniline et ses homologues par leurs sulfoconjugués (B. F. 258051, *Meister*).

Pour avoir l'aldéhyde nitré, lorsqu'on a obtenu, comme il a été indiqué plus haut, l'acide nitrobenzylidène-aniline sulfonique, il suffit, d'après le B. F. 273423 de la même maison, d'ajouter du chlorhydrate d'aniline, afin de former, par double décomposition, la nitrobenzylidène-aniline et l'acide sulfonique libre de l'aniline.

$$NO^2.C^6H^4.CH=N,C^6H^4.SO^3Na + C^6H^5.NH^2 = NO^2.C^6H^4.CH=N.C^6H^5 + NH^2.C^6H^4.SO^3H + NaCl$$

On sépare la nitrobenzylidène-aniline de la solution et on la décompose par les acides : l'aldéhyde nitré se dépose.

L'action des sulfures alcalins (D. R. P. 99542) sur les nitrobenzylanilines est très intéressante : on obtient directement les aminobenzylidènes correspondants, c'est-à-dire que l'oxydation du groupe $-CH^2.NH-$ en $-CH=N-$, et la réduction de NO^2 en NH^2, ont lieu simultanément. De même que les dérivés nitrés cités plus haut, ces bases aminobenzylidènes sont décomposées en aldéhyde aminé et la base correspondante, par l'action des acides dilués. Ou bien l'on fait bouillir les benzylidènes en question avec du bisulfite : le composé bisulfitique de l'aldéhyde se sépare et il est décomposé à son tour par ces alcalis.

En dissolvant l'*o*.- ou le *p*.-nitrobenzylaniline dans H^2SO^4 et en ajoutant à cette solution la quantité nécessaire de SO^3 (sous forme d'acide fumant à 60 % de SO^3) pour former un groupe sulfonique, on obtient des sulfoconjugués, renfermant le groupe SO^3H dans le noyau phénylique.

Thiazines, oxazines.

D'après le D. R. P. 96690 (*B. A. S. F.*), on obtient des colorants teignant les fibres mordancées, par l'action des acides minéraux concentrés sur les acides oxynaphtindophénol thiosulfoniques dérivant de l'acide **1. 2.** aminonaphtol-**6.** sulfonique; ces produits sont identiques avec les colorants pour mordant, bien connus, des Farbenfabriken Bayer et Cie, colorants qui se trouvent dans le commerce sous le nom de « bleus d'alizarine brillants »; le brevet de la *B. A. S. F.* a été déclaré dépendant des brevets correspondants des *Farbenfabriken* : 90176, 87899 et 84233.

En soumettant la *p*.-aminothiodiphénylamine à l'oxydation, en présence d'une amine, *Kehrmann* (D. R. P. 96859) a obtenu des colorants bleu violet à bleu verdâtre, dans le genre du bleu méthylène; la formation des colorants a lieu à froid déjà, si l'on se sert d'une amine primaire ou secondaire ; les amines tertiaires réagissent plus lentement.

Les oxazines, chauffés sous pression avec du bisulfite, donnent lieu à des réactions assez compliquées : en général, ils sont transformés en nouveaux colorants, dont la nuance est plus bleue et plus pure (*Durand*, B. F. 275798). Les gallocyanines de cette maison donnent de cette façon des produits remarquables.

Levinstein (D. R. P. 97875) prépare des colorants oxaziniques vert bleu à vert, en condensant 1 mol. de l'acide dioxy-naphtalinesulfonique R avec 3 mol. du dérivé nitroso d'une amine secondaire ou tertiaire.

Colorants aziniques.

Le E. P. 8383[97] (*Meister*) a pour objet la préparation de colorants gris pour soie, par condensation des safranines alcoylées avec l'aldéhyde formique, en présence d'un acide minéral.

On sait que la formation de la rosinduline est toujours accompagnée d'une réaction secondaire

Digitized by Google

engendrant une petite quantité d'un colorant basique rouge, soluble dans l'eau; d'après le D. R. P. 95189 *Actiengesellschaft*, cette réaction secondaire devient prépondérante, si l'on ajoute de l'α-naphtylamine lors de la fusion de l'acide benzène-azo-**1**-naphtylamine-**2**-sulfonique avec l'aniline; on obtient ainsi des colorants solubles basiques rouge bleuâtre.

La même maison a fait l'observation que les isorosindulines dérivant d'une amine tertiaire (p. ex. le bleu neutre) sont susceptibles de se condenser avec les amines, en présence d'un oxydant convenable; il en résulte des safranines, des rosindulines à substitution symétrique (D. R. P. 97 118). Ces condensations se produisent très facilement, pour former une série de colorants dont la nuance varie du rouge au bleu verdâtre.

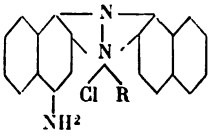
La mobilité excessive de l'hydrogène du noyau naphtalénique dans les isorosindulines dérivant des amines tertiaires, est démontrée aussi par une autre réaction de l'*Actiengesellschaft* (D. R. P. 97211). En présence d'un alcali caustique, soit en solution, soit en suspension dans le liquide, ces isorosindulines sont transformées par l'oxygène de l'air ou par un oxydant quelconque agissant en solution alcaline, en produits qui s'en distinguent par la présence d'un atome d'oxygène dans le noyau naphtalénique, par opposition aux rosindones qui renferment l'oxygène dans le noyau benzénique.

Ces nouveaux corps donnent, comme les rosindones, des rosindulines phénylées, avec les amines aromatiques primaires.

Un autre brevet de cette maison (B. F. 279589) indique que les aposafranines sont transformées en leurs sulfoconjugués par l'action des sulfites ou des bisulfites : il se forme d'abord des produits additionnels, ensuite des leucodérivés et finalement, par oxydation à l'air, des colorants sulfoniques. Les produits obtenus teignent la laine en bain acide, la nuance, par rapport aux produits primitifs, étant peu modifiée. Le groupe sulfonique, dans ces colorants, est déplacé facilement par l'oxygène, l'ammoniaque, les amines, et il en résulte des safranones ou des safranines (B. F. 279591). Ces dernières réactions s'expliquent facilement si l'on admet que le groupe SO^3H occupe la position para, par rapport à l'azote azinique.

Une réaction analogue à celle des brevets 97 118 et 97 211, cités plus haut, a lieu lorsqu'on fait réagir les amines sur les flavindalines, résultant de la condensation de la phénanthrène-quinone avec les *o*.-diamines alcoylées; il en résulte une substitution de l'hydrogène paraazinique par — NH.R (D. R. P. 97 639, *Kermann et Walty*).

Les *Farbwerke Griesheim* (D. R. P. 99 545) obtiennent des colorants naphtazonium, par oxydation du mélange de **1**-amino-**2**-alcoylaminonaphtalène et de l'α-naphtylamine, qui résulte de la réduction de la **1**-naphtalène-azo-alcoyl-β-naphtylamine; ils teignent la laine, la soie et le coton mordancé au tannin en nuances écarlates, et ils ont pour formule générale



D'après le D. R. P. 97 594 (*Bayer*) on arrive à des colorants plus solubles en remplaçant la phényl-*p*.-amino-*o*.-toluidine par la benzyl-*p*.-amino-*o*.-toluidine, dans la condensation de ce produit avec les dérivés nitrosés des amines aromatiques secondaires ou tertiaires qui fait l'objet du brevet antérieur 81 963.

Colorants d'alizarine.

Les qualités extraordinaires de solidité, qui caractérisent les colorants à base d'alizarine, sont partagées aussi par un certain nombre de produits dérivés des di- et tri-oxyanthraquinones, produits aussi intéressants au point de vue théorique que dans leur application industrielle.

C'est le mérite de la maison Bayer d'avoir reconnu la valeur technique de ces produits, dont la préparation est fondée sur l'observation que la condensation de certaines oxyanthraquinones ou des leucodérivés correspondants, avec les amines primaires, fournit des composés (leucocomposés) nouveaux dont les sulfoconjugués teignent la laine mordancée, aussi bien que la laine ordinaire, en bain acide, les teintures obtenues étant caractérisées par leur unisson parfait, la grande solidité à la lumière et la vivacité de la nuance.

Lorsqu'on a pris pour point de départ les leuco-oxyanthraquinones, il faut naturellement les oxyder pour arriver aux produits dérivés : cette oxydation peut être effectuée soit par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, soit en solution alcaline par un courant d'air (D. R. P. 95 547, *Bayer*).

Dans certains cas, il est même préférable de réduire d'abord ces oxyanthraquinones, ou leurs sulfoconjugués, avant de les condenser avec les amines; par exemple, le rendement est bien meilleur lorsqu'on condense l'acide leucochinizarine sulfonique avec la paratoluidine et oxydation ultérieure, au lieu d'employer directement la chinizarine sulfonique (D. R. P. 95 625, *Bayer*).

Rappelons à ce propos l'observation intéressante mentionnée dans le brevet 89 027, que la purpurine et, en général, les polyoxyanthraquinones, renfermant le groupement des hydroxyles dans la position caractéristique de la purpurine **1** : **2** : **4**, donnent, par réduction, la leucochinizarine ou les leuco-oxyanthraquinones du type chinizarine **1**.**4**. Cette élimination d'un groupe dans la position **2** donne l'explication du fait que les produits de condensation de **1** mol. de purpurine avec **1** mol. d'une amine aromatique sont transformés en leucochinizarine par réduction (D. R. P. 95 271, *Bayer*).

Il n'est cependant pas nécessaire d'isoler la leucochinizarine, soit que l'on prenne pour point de départ la purpurine, soit que l'on ait condensé ce corps avec les amines, car les diverses opérations nécessaires, réduction et condensation, peuvent être exécutées simultanément (D. R. P. 95 494). Ces produits de condensation de la purpurine avec les amines sont eux-mêmes des colorants précieux après sulfonation ultérieure; ils teignent la laine chromée en nuances gris bleuâtre à noir bleuâtre, très solides au lavage et à la lumière (A. P. 599 425).

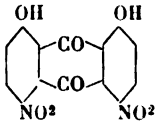
D'après le B. F. 270 387 (*Meister*), les amines aromatiques réagissent également avec quelques oxyanthraquinones, en particulier avec l'acide anthrachrysone disulfonique, lorsque cet acide a été transformé préalablement en dichloranthrachrysone disulfonique; ce sont alors les atomes d'halogène qui sont échangés contre le radical amino.

Le B. F. 266999 (*Bayer*) indique la préparation de colorants bleus très purs et unissant parfaitement,

Digitized by Google

colorants qui dérivent de l'anthraruline (**1.5** dioxyanthraquinone) et de la chrysazine (**1.8** dioxyanthraquinone); ces dioxyquinones sont d'abord transformés en acides disulfoniques, ensuite en dérivés dinitrés correspondants et finalement, par réduction, en acides diaminodioxydisulfoniques, dans lesquels OH et NH^2 sont mutuellement en position para.

La dinitrochrysazine de la formule suivante,



obtenue par l'action de 2 mol. d'acide azotique sur la chrysazine en solution d'acide sulfurique concentré, est décrite par *Bayer et Cie* dans leur D. R. P. 98639.

Par l'action de l'acide sulfurique fumant très riche en SO^3, sur l'érythrooxyanthraquinone, on obtient l'anthrarufine, à condition de limiter l'action de l'acide à la formation de l'anthrarufine, ce qui est assez facile, parce que l'oxydation ultérieure est très lente par opposition à la première réaction (D. R. P. 97674, *Bayer*).

La transformation de l'alizarine et de ses analogues en colorants bleus pour laine chromée, d'après le D. R. P. 60855, est bien plus rapide lorsqu'on traite les oxyanthraquinones de ce brevet avec de l'acide sulfurique en présence du brome, qui forme simultanément des produits de substitution. Il en résulte des éthers sulfuriques correspondants, que l'on transforme en polyanthraquinones bromées par ébullition avec la soude caustique ou les acides dilués. Cette observation intéressante forme l'objet du D. R. P. 99314, et du certificat d'addition au B. F. 206564 (*Bayer*).

La substitution de NH^2 dans les aminoanthraquinones, par OH, peut être effectuée (D. R. P. 97688, *Meister*), par l'action de quantités équivalentes de nitrite sur la solution de l'amino dans l'acide sulfurique concentré; c'est une réaction fréquemment employée dans la chimie des colorants azoïques, etc.

Le B. F. 277366 (*Meister*) est fondé sur une observation remarquable : dans la tétranitroanthrachrysone par ex., on arrive à substituer — NH.R à NO^2, en chauffant avec les amines correspondantes, en solution aqueuse ; du reste, une observation antérieure, due à Bayer (D. R. P. 89090) indique qu'une substitution semblable a lieu pour la dinitroanthrachrysone disulfonique.

La *Badische* (E. P. 164595^{97}) met à profit l'action singulière qu'exerce l'acide borique en présence de l'acide sulfurique, lorsqu'on chauffe la dinitroanthraquinone avec l'acide sulfurique fumant (40 % de SO^3), du soufre et de l'acide borique.

La condensation de la naphtazarine avec les amines aromatiques (B. F. 270373 et 277996, *Badische*) fournit également des colorants bleus, très peu solubles, mais qui sont transformés facilement en produits solubles par le bisulfite ou l'acide sulfurique.

De même, le produit intermédiaire résultant de l'action de l'acide sulfurique fumant sur le dinitronaphtalène **1.5** est susceptible de se condenser avec les phénols en général, en donnant des colorants pour mordant noir verdâtre à noir bleuâtre.

Colorants soufrés.

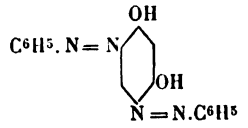
Les colorants de cette classe ne sont encore que dans l'enfance, quant au côté théorique; néanmoins, les produits tels que le noir Vidal, le noir immédiat, le brun noir catigène, etc., ont eu du succès dans l'industrie de la teinture, et il est fort probable que les produits de ce genre auront une importance plus grande encore lorsque les essais seront guidés par des connaissances théoriques plus approfondies.

Citons comme procédés nouveaux :

Vidal (certificats d'addition au B. F. 264900) : Fusion, avec du soufre et des sulfures alcalins, des produits de condensation des acides sulfaniliques, naphtioniques, etc., avec le *p.*-aminophénol, l'*o.*-aminophénol, la *p.*-phénylènediamine ou la paranaphtylènediamine.

Un fait caractéristique pour la classe entière des colorants soufrés, c'est la modification profonde des propriétés par un changement, insignifiant à première vue, des conditions expérimentales de la fusion alcaline. Ainsi, le colorant obtenu par fusion du produit de condensation de l'acide *p.*-sulfanilique et du *p.*-aminophénol d'après le B. F. 264900, donne un colorant noir passablement solide au lavage et à la lumière, tandis qu'en augmentant la durée du chauffage (certificat d'addition au B. F. 264900), l'intensité du colorant définitif est de beaucoup augmentée et la résistance au lavage et à la lumière est très bonne.

En se servant, comme matière première, du colorant disazoïque



2 mol. d'aniline diazotée + 1 mol. de résorcine.

on obtient, d'après *Vidal* (B. F. 272600), des colorants dont l'affinité pour le coton est très prononcée. Inutile de dire que le résultat est le même lorsqu'on emploie la diaminorésorcine correspondante à ces disazoïques.

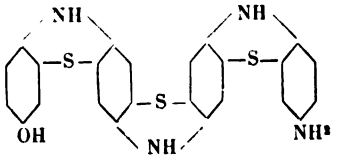
Badische (D. R. P. 95484) : Fusion alcaline, en présence du soufre, des dérivés de l'anthracène suivants : alizarine, anthrapurpurine, flavopurpurine, hexaoxyanthraquinone, etc. Colorants noirs ou bruns.

Bayer (B. F. 269233) : Matières premières : **1.8** aminonaphtol et **1.8** dioxynaphtaline et les sulfoconjugués correspondants. Colorants bleus ou noir bleuâtre.

Cassella (B. F. 271388) : Colorants noir bleu à noir brun par l'action des chlorures de soufre sur les aminophénols.

Cassella (B. F. 271909) : Fusion alcaline, en présence du soufre, de l'oxydinitrodiphénylamine. Colorant noir bleu.

En fondant, avec du soufre, un mélange de paraoxyaminothiodiphénylamine et de paradiaminothiodiphénylamine, on obtient, d'après le D. R. P. 99039 (*Vidal*), la paraoxyaminotétraphéntrithiazine suivante :



Digitized by Google

insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis caustiques, teignant le coton, en présence du sulfure de sodium, en noir; la solidité des teintures est augmentée par oxydation ultérieure sur la fibre.

The Vidal fixed aniline deyes Limited (B. F. 279332) emploie comme matières premières les dérivés nitrés de la série grasse, comme la nitrocellulose, le coton-poudre, etc. On obtient ainsi des colorants brun noir ou noirs qui diffèrent du cachou de Laval en ce que ces colorants n'ont pas besoin d'un développement ultérieur sur la fibre, par oxydation.

Kalle (D. R. P. 98439) traite les naphtalènes polysulfoniques, renfermant au moins deux groupes sulfo en position méta, avec les sulfures alcalins à haute température. On sait que les alcalis caustiques seuls transforment les acides naphtalène sulfoniques de cette classe en acides toluyliques, d'après un brevet de la même maison; les colorants du présent brevet dérivent donc probablement de la série benzénique.

LA CELLULOSE

ÉTUDE DE LA CELLULOSE AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET DE SES RAPPORTS AVEC L'HISTOIRE NATURELLE ET LES USAGES INDUSTRIELS

Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.

(7e article.)

DOSAGES DE FURFURAL. — *Constituants produisant du furfural.* — Dans une publication récente, le prof. Tollens (*Zeitschr. Ver. f. d. Rubenzucker Industrie*, **44**, n° 460) donne un résumé des résultats qu'il a obtenus avec ses collaborateurs sur l'étude des constituants des tissus des plantes qui fournissent du furfural. Les nombres suivants sont les résultats moyens obtenus avec les bois les plus importants :

Bois.		Rendement en furfural p. 100.
Bois durs...	Bouleau	13,7
	Chêne	10,7
	Hêtre	12,6
Pin		5,0

De Chalmot a fait une série plus étendue de déterminations (*Amer. Chem. Journ.*, **16**, 224), dont voici les résultats :

Espèce.	Famille.	
Liriodendron tulipifera	Magnoliacées	9,5
Magnolia acuminata	—	8,8
Prunus pensylvanica	Rosacées	9,8
Cercis canadense	Légumineuses	10,5
Acer dasycarpum	Sapindacées	11,0
Liquidambar styraciflua	Hamamelidées	10,5
Ilex opaca	Ilicinées	12,3
Ampelopsis quinquefolia	Vitacées	10,4
Cornus florida	Cornacées	10,8
Nyssa sylvatica	—	10,4
Fraxinus americana	Oléacées	8,7
Fraxinus platycarpa	—	8,7
Juglans cinerea	Juglandacées	9,6
Carya alba	—	10,6
Salix spec	Salicinées	10,5
Betula spec	Cupilifères	11,7
Fagus ferruginea	—	10,5
Quercus Phellos	—	10,8
— alba	—	10,2
— rubra	—	10,8
— nigra	—	10,7
Ulmus americana	Urticacées	8,7
Platanus occidentalis	Platanes	10,8
Juniperus virginiana	Conifères	5,2
Pinus strobus	—	3,7
Pinus mitis	—	4,4
Tsuga canadensis	—	3,0

Ainsi, il y a uniformité frappante dans les bois des dicotylédones entre ce constituant ou groupe de constituants et une divergence également frappante dans le cas des bois des conifères. On s'occupera de la différenciation des conifères dans un chapitre suivant affecté spécialement à ce groupe.

De Chalmat a de plus étudié l'influence de l'âge des bois sur ce groupe de constituants, et il a établi cette conclusion importante que leur proportion reste à peu près la même dans toute la substance du bois. Les déterminations ont été faites sur des tranches successives de sections horizontales du bois, la position de ces tranches ou anneaux déterminant l'âge de la substance du bois. On peut citer les observations suivantes (*loc. cit.*, p. 225) :

	Furfurol.
Bois de Quercus nigra.	
Vieux de 2-12 ans	10,6 %
— 60 ans	10,5
— 109-110 ans	10,3
Liriodendron tulipifera.	
Agé de 19-21 ans	9,8 %
— 59-60 ans	9,4
Magnolia acuminata.	
Les anneaux annuels de cet arbre ne sont pas bien distincts.	
Plus jeune que 10 ans	8,8 %
Cœur de vieux bois	8,4
Platanus occidentalis.	
De 4 à 10 ans	9,8 %
De 71 à 79 ans (cœur)	9,7
Prunus pensylvanica.	
1° De 4 à 12 ans	10,8 %
2° —	10,4
1° De 60 à 70 ans	9,8
2° —	9,6

On peut observer qu'il y a une légère diminution de furfural avec l'âge, mais la différence maximum n'est que d'environ 1 % du bois, ou à peu près 10 % des constituants qui donnent naissance au furfural.

Digitized by Google

D'autre part, on a observé une légère augmentation avec d'autres échantillons, ainsi :

Juglans cinerea.

	Furfurol.
1° De 4 à 18 ans	9,1 %
2° —	8,9
1° De 60 à 65 ans	9,6
2° —	9,5

Fraxinus americana.

De 2 à 7 ans	8,9 %
De 51 à 52 ans	9,4

Ces résultats établissent donc que les constituants de la substance du bois qui fournissent du furfural subissent très peu de changement avec l'âge. Il est nécessaire de remarquer que De Chalmot emploie le terme «pentosane» comme identique avec « composé fournissant du furfural », mais ceci ne va pas sans restriction. La formation de furfural est un résultat empirique et d'ensemble, et bien qu'étant surtout caractéristique des pentoses, c'est aussi la propriété de certains dérivés des hexoses, notamment l'acide glycuronique. Il est probable que le furfural se forme immédiatement, dans ce cas, d'un dérivé en C^5, produit de la décomposition de l'acide glycuronique, idée qui se trouve confirmée par cette observation que par ébullition avec l'acide chlorhydrique l'acide perd de l'anhydride carbonique en quantité correspondante à l'équation :

$$C^6H^8O^6 = C^5H^4O^2 + CO^2 + 2H^2O$$

c'est-à-dire 26,5 % CO^2. Le rendement en furfural n'est d'autre part que 15,3 % ; mais la différence peut très bien résulter de condensations secondaires de l'aldose C^5 (Mann et Tollens, *loc. cit.*), et en conséquence de ce qu'une faible proportion seulement se trouve décomposée dans la deuxième phase, suivant l'équation.

Ces considérations, peut-être plutôt physiologiques que chimiques, montrent que des changements secondaires des groupes producteurs de furfural peuvent avoir lieu sans pour cela affecter leur proportion (vis-à-vis de la lignocellulose) mesurée en termes de ce produit final de leur décomposition.

On peut mettre en évidence certaines de ces transformations accomplies avec le temps et qui aboutissent à la *formation de pentosanes.* Les bois dicotylédones contiennent tous un corps connu sous le nom de *gomme de bois* (Holzgummi), qui semble consister en grande partie de xylane. Cette substance s'extrait du bois moulu (sciure de bois) par traitement à froid avec des solutions de soude (2-5 % Na^2O); la *gomme* se précipite de la solution par addition d'alcool. Le rendement varie de 10-20 % du poids du bois. La gomme s'hydrolyse facilement par ébullition avec les acides dilués en formant du xylose. D'un autre côté, le jute ne donne que très peu de ce produit ; par digestion de cette fibre avec une solution de 5 % de NaOH, Tollens n'obtient que 1,75 %. Ce produit fournit aussi du xylose par hydrolyse.

Il faut appuyer sur cette différence de rendement de ce produit immédiat, en disproportion totale avec les rendements relatifs de *furfural.* Il est probable en effet que pendant le progrès de la lignification il y a formation progressive de *pentosane* résultant de changements moléculaires du groupe particulier. Ces pentosanes diffèrent de la substance parente ou complexe, car ils cèdent facilement à l'hydrolyse et par suite peuvent être considérés comme produits dissociés ou dédoublés de la substance fondamentale du tissu, en d'autres mots comme produits sécrétés ou finaux de métabolisme. Cette vue est nécessairement comprise dans la question plus étendue de la signification physiologique des constituants producteurs de furfural des plantes. De Chalmot a publié une série de communications en vue d'élucider cette question, sous les titres : *Pentoses solubles dans les Plantes, Pentosanes dans les Plantes,* etc. (*Amer. Chem. Journ.*, **15**, 16). Un résultat important de ces recherches est la conclusion que les pentosanes ne se forment pas en quantité appréciables dans le procédé d'assimilation. Ce qui équivaut à dire qu'ils doivent se former par transformations secondaires des hexoses avant ou après leur élaboration en tissu permanent de la plante.

Des recherches sur le procédé de germination relatives aux pentosanes ont donné des résultats variables : dans quelques cas, il y a augmentation du pentosane total, dans d'autres diminution ; et dans certains cas les pentosanes des graines, comme du *Tropœolum majus*, semblent se comporter comme des réserves. Les auteurs ont aussi étudié cette question pendant la germination de l'orge. Dans la germination de l'orge, il n'y a pas seulement augmentation du « pentosane total », mais l'on trouve que le tissu d'abord permanent contient une proportion considérable de constituants qui fournissent du furfural. De plus, au delà de 80 %, ces produits résistent au procédé de digestions successives avec les acides et les alcalis dilués, à froid ; ce ne sont donc pas des pentosanes dans l'acception ordinaire de ce mot. D'autre part, on trouve des pentosanes vrais en large proportion dans les dernières phases de la croissance des pailles de céréales ; et de nouveau, nous sommes amené à considérer les pentosanes comme produits secondaires de métabolisme en opposition aux produits primaires d'assimilation.

Il est évident, d'après cet aperçu, que la physiologie des pentosanes — leur origine, destinée et signification générale — est encore probléma, tique dans différentes directions. Cependant pour la question plus restreinte de la lignification, nous pouvons résumer nos connaissances comme suit : La formation de composés producteurs de furfural accompagne invariablement

Digitized by Google

la lignification. Ces produits existent dès les premières phases de la lignification sous la forme cellulosique, mais avec l'âge (tiges vivaces) ils se transforment en pentosanes de poids moléculaires relativement bas et cessent d'exercer sur le tissu aucune relation organique.

La proportion de ces constituants est uniforme (18-24 %) pour un grand nombre de bois étudiés jusqu'ici et, de plus, varie, mais peu, avec l'âge du bois; la proportion est cependant beaucoup plus faible dans les bois des conifères (6-9 %) qui par conséquent représentent une lignification d'un autre type chimique (voir plus loin). Jusqu'ici l'on n'a établi aucune relation entre le % de pentosane et les propriétés physiques des bois.

Avant de quitter cette partie du sujet, nous allons décrire avec un peu plus de détails ce produit caractéristique, la gomme de bois, que nous avons déjà mentionné.

La GOMME DE BOIS a été d'abord isolée et étudiée par T. Thomsen (*J. Pr. Chem.*, [2], **19**, 146) et Poumarède et Figuier (*Annalen*, **64**, 388). On l'obtient par digestion avec les solutions d'hydrates alcalins des bois du frêne, de l'orme, du chêne, du hêtre, du saule, du cerisier, etc. Les particularités suivantes des dernières recherches de Wheeler et Tollens (*Landw. Vers. Stat.*, **39**, 437), sont à noter. Après l'extraction du bois de hêtre et précipitation par l'alcool, le produit est purifié par digestion avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, puis lavé d'abord avec de l'alcool, ensuite avec de l'éther. On l'obtient ainsi sous la forme d'une poudre blanche. En solution alcaline, il présente une rotation lévogyre $\alpha_D = -69°,6$.

Le rendement est d'environ 15 % du bois. Hydrolysé avec les acides bouillants, il donne une grande quantité de xylose cristallisable. Le bois de cerisier donne par le même traitement 12-13 % du produit, fournissant par l'hydrolyse acide du xylose comme produit principal. Il est intéressant de noter que la gomme du cerisier, produit d'exsudation bien connu de cet arbre, donne à l'hydrolyse comme produit principal le pentaglucose isomérique : l'arabinose.

Les pailles des céréales donnent aussi par un traitement analogue 14-17 % du produit, renfermant cependant une grande quantité de constituants inorganiques de la paille, principalement la silice. Le produit présente une forte rotation ($\alpha_D = -84°,1$). Si la digestion alcaline se fait à chaud, le rendement du produit est bien plus élevé (26 %).

La gomme de bois est insoluble dans l'eau froide, mais se dissout lentement dans l'eau bouillante ; la solution refroidie est fortement opalescente, mais devient tout à fait claire par l'addition de faibles quantités d'alcalis. Le composé est insoluble dans l'ammoniaque aqueuse. et dans le procédé de séparation on soumet généralement les matières brutes à une digestion préliminaire avec de l'ammoniaque diluée qui déplace les matières colorantes, etc.

De nombreuses analyses élémentaires de la gomme de bois ont donné des nombres correspondant d'une manière approximative avec la formule empirique $C^6H^{10}O^5$, que des résultats récents ont confirmé (Tollens). La seule valeur de ces résultats, cependant, est d'établir une formule d'hydrate de carbone normal. Le problème plus important de sa *constitution* a été élucidé, comme nous l'avons déjà indiqué, par la production du pentaglucose, xylose comme produit principal de l'hydrolyse (acide) immédiate et de furfurol comme produit final (HCl). Les analyses les plus récentes de Tollens donnent les résultats suivants :

		Furfural.	Xylose.
Gomme de bois.	Échantillon I.....	38,78	74,26
	— II.....	46,90	89,82
	— III.....	48,08	92,02
	— IV.....	33,30	63,73

Ces échantillons ont été préparés différemment avec le bois de hêtre : n° I par le procédé déjà décrit ; n°s II et III par extraction avec une solution alcaline après ébullition de la matière avec de l'acide sulfurique dilué ; n° IV par extraction à l'ébullition avec un lait de chaux. Il est évident d'après ces résultats que la gomme de bois est un pentosane, l'agrégat anhydre amorphe de xylose ou xylane en mélange ou combiné avec des proportions variables d'un hydrate de carbone de composition analogue, probablement un dérivé cellulosique. Il contient généralement aussi du méthoxyl (2,6 % OCH^3). Ces observations confirment de plus cette vue que les pentosanes sont dérivés des groupes hexoses et représentent les termes finaux d'une série de transformations dont la gomme de bois, ainsi qu'on l'obtient directement, peut être considérée comme un produit intermédiaire.

DÉTERMINATIONS DU MÉTHOXYL. — Le groupe OCH^3 a été mis en avant comme *constante chimique de la lignification* par les recherches de Benedikt et Bamberger ; leur communication la plus importante sur ce sujet a pour titre : *Ueber eine quantitative Reaction des Lignins* (*Monaths.*, **2**, 260-267). Ces observateurs ont fait une série de dosages par la méthode perfectionnée de Zeisel ; les résultats sont exprimés en % de méthyl (CH^3) calculés sur la substance sèche. Voici ces résultats :

A. — BOIS (1).

			CH^3 %
Érable...	Tronc.....	*Acer pseudo-platanus* L.	8,06
— ...	— extrait.....	—	3,05
— ...	— copeaux...	—	3,06
Acacia...	Branche.....	*Robinia pseudo-acacia* L.....	2,37
— ...	Extrait.....	— ...	2,45
Bouleau..	De trois ans.....	*Betula alba*.....	2,57
Poirier...	Tronc.....	*Pyrus communis* L..	3,21

(1) Extrait signifie épuisé au préalable avec de l'eau, l'alcool, l'éther. Les autres échantillons ont été analysés sans préparation spéciale.

Digitized by Google

Chêne ...	Tronc.....	*Querc. pedunculatus*	2,86
— ...	—	— ...	2,63
Aune....	.....	*Alnus glutinosa*....	2,89
Frêne...	Tronc.....	*Fraxinus excelsior* L.	2,71
—	Copeaux du tronc.	—	2,69
—	— — extrait.	—	2,66
—	Cop. des branches	—	3,02
—	— — extrait.	—	2,91
Sapin....	Tronc.....	*Abies excelsa*.	2,15
— ...	—	—	2,25
— ...	—	—	2,39
— ...	— (zone centrale).	—	2,59
— ...	— (aubier) ...	—	2,32
— ...	.....	*Abies pectinata* DC.	2,45
Pin.....	.....	*Pinus sylvestris* L..	2,25
—	Tronc.....	*Pinus laricis*.....	2,05
—	—	—	2,12
Cerisier..	—	*Prunus airum* L....	2,38
Mélèze...	—	*Larix europæa* DC..	1,99
— ...	—	—	2,68
Tilleul...	—	*Tilia parvifolia*.....	2,56
Acajou...	—	*Swietenia Mahagoni* L.	2,66
Noyer....	—	*Juglans regia*.	2,27
— ...	Copeaux du tronc.	—	2,69
Peuplier.	Tronc.....	*Populus alba*.....	2,59
Hêtre....	—	*Fagus sylvatica*....	3,02
— ...	—	—	2,62
— ...	— (copeaux)..	—	2,70
Orme....	—	*Ulmus campestris*...	2,92
— ...	— (cop. extr.).	—	2,75
Saule....	.....	*Salix alba*.....	2,31

B. — Produits fibreux (Naturels et préparés).

Jute (*Lignocellulose*).....	.....	1,87
Papier à filtrer suédois....	.....	0,00
Coton.....	.....	0,00
Lin, non blanchi.....	*Linum usitatissimum*.	0,00
Chanvre —	*Cannabis sativa*.....	0,29
Chinagrass —	*Böhmeria nivea*.....	0,07
Cellulose au sulfite.....	*Pynus sylvatica*.....	0,34

C. — Divers.

Liège.	*Quercus siber*.....	2,40
—	—	2,47
Coques de noisettes.....	*Juglans regia*.....	3,74
Lignite (Wolfsberg).....	.....	2,44
Charbon brun	.....	0,27

D'après ces déterminations, il est évident que la formation de groupes méthoxyle est un caractère essentiel de la lignification, et de plus la formation a lieu avec une uniformité remarquable pour un grand nombre de tissus ligneux. Cette uniformité est telle que Benedikt et Bamberger proposent d'adopter le nombre de méthoxyl comme mesure d'une lignocellulose de bois quelconque contenue dans un mélange fibreux inconnu, c'est-à-dire pour déterminer la proportion de pâte de bois mécanique dans les papiers. La table précédente permet de calculer facilement le degré d'approximation (l'erreur probable) ; et l'on trouve que cette approximation est suffisante pour faire des déterminations souvent précieuses. Ces auteurs ont aussi déduit de ces résultats certaines conclusions physiologiques intéressantes : 1° on constate dans les bois une légère augmentation progressive du méthoxyl avec l'âge ; 2° la proportion du méthoxyl est plus élevée dans les branches que dans la tige principale ; 3° la quantité de méthoxyl ne change pas si l'on extrait le bois, c'est-à-dire que c'est un constituant caractéristique de la substance ligneuse même (lignocellulose).

Résidu acétique. — L'acide acétique se produit dans un certain nombre de décompositions des lignocelluloses. On l'obtient plus facilement et en plus grande quantité des bois (dicotylédones) que du jute. On peut citer les réactions suivantes qui produisent de l'acide acétique.

1° *Hydrolyse alcaline.* — Les solutions obtenues en traitant le bois de hêtre par les alcalis aqueux dilués contiennent de l'acide acétique (acétate de sodium) que l'on peut séparer par distillation après addition d'acide minéral. La proportion s'élève à 7-8 °/₀ du bois.

2° *Hydrolyse acide.* — De l'acide acétique se forme quand on fait digérer les bois avec de l'acide sulfurique dilué à 60-100°. On obtient des rendements plus élevés en dissolvant la substance ligneuse dans l'acide sulfurique concentré, diluant et distillant.

3° *Procédés d'oxydation.* — a. *Acide.* — Le bois, en copeaux fins, est couvert d'acide sulfurique normal, puis oxydé à la température ordinaire avec son poids d'acide chromique (CO^3) ajouté en plusieurs fois. La solution distillée donne de l'acide acétique 5-6 °/₀ du poids du bois (dicotylédone). Voici les résultats exacts de quelques déterminations :

Bouleau.	Sycomore.	Hêtre.
6,0 °/₀	5,2 °/₀	5,0 °/₀

Oxydé avec l'acide nitrique étendu (10,0° NO^3H) à 60-100° (voir précédemment), on obtient des quantités d'acide acétique beaucoup plus élevées, allant à 10-15 °/₀ du poids du bois.

b. *Alcaline.* — Les rendements maximum s'obtiennent dans la décomposition drastique déterminée en chauffant avec les hydrates alcalins à 200-300°. La quantité ainsi obtenue est 30-40 °/₀ du bois, à côté de quantités considérables d'acide oxalique.

4° La *distillation destructive* des bois (voir plus loin) détermine aussi la formation d'acide acétique. Les rendements comparatifs suivants sont donnés par W. Rudnew (*Dingl.*, *J.* 264, 88 et 128), les bois étant distillés dans des vases en verre à 150-300°.

Tilleul.....	10,24
Bouleau.....	9,5
Tremble.....	8,06
Chêne...	7,9
Pin.....	5,6
Sapin.....	5,2

Les celluloses de bois (bouleau et pin) isolées par le procédé de Schultze donnent dans des conditions analogues les rendements suivants :

Cellulose de bouleau.....	6,2
— de pin.....	5,0

D'après ces résultats, il est évident que le groupement $CO\,CH^3$ est un trait constitutionnel caractéristique des lignocelluloses. On le rencontre aussi sous des formes dérivées parmi les

Digitized by Google

produits de décomposition des lignocelluloses par le procédé naturel. Ainsi, dans l'acide hyppurique, acide benzoylaminoacétique, dans la phloroglucine, considérée comme 3 $CO.CH^2$ et qui se rencontre dans le règne végétal sous de nombreuses formes dérivées et s'obtient par fusion de tannins naturels avec les hydrates alcalins. Cependant, nous ne sommes pas encore en position de localiser des groupes $CO.CH^3$ dans la molécule complexe de la lignocellulose et il faut nous contenter de résumer les faits en termes généraux.

1° L'acide acétique est un produit d'hydrolyse simple acide ou alcaline des lignocelluloses ; la proportion formée est de 3 à 6 % de la molécule mère.

La formation d'un résidu *acétique* est donc un trait caractéristique de la lignification. S'il dérive d'un groupe hexose (cellulose), il devrait se former en même temps que les composés producteurs de furfurol ; et les relations qualitatives de ces deux groupes confirment cette manière de voir. En effet, la décomposition hypothétique peut se formuler ainsi.

$$\underset{}{2C^6H^{16}O^6} = \underset{2\times150}{2C^5H^{10}O^5} + \underset{60}{C^2H^4O^2}$$

et le % des pentosanes du bois est effectivement à peu près égal à cinq fois la quantité d'acide acétique obtenu par simple hydrolyse.

Dans la fibre de jute, aussi, la proportion plus petite de constituants producteurs de furfural correspond à une proportion plus faible de résidu acétique. La forme de ces deux constituants augmente donc, *pari passu*, avec l'âge, ce qui s'accorde avec la vue d'une commune origine.

2° Les celluloses et les hydrates de carbone en général sont susceptibles de donner une condensation acétique. Cependant, les celluloses exigent l'application de traitements plus énergiques, comme la fusion avec les hydrates alcalins ou l'action de l'acide sulfurique concentré et chaud, traitements qui ont le caractère d'une oxydation. D'autre part, les *oxycelluloses* — notamment les celluloses de la paille — donnent un rendement considérable d'acide acétique (à côté de furfural) par une longue ébullition avec l'acide sulfurique à 10 %.

Le rendement maximum s'obtient en dissolvant à froid l'oxycellulose dans l'acide concentré, diluant et distillant. De cette manière, les auteurs ont obtenu 10 % d'acide calculé sur l'oxycellulose.

Ces observations confirment l'opinion que la lignification est un procédé de transformation des celluloses oxydées ou oxycelluloses succédant, comme un résultat secondaire, au changement d'équilibre causé par l'oxydation.

3° A côté des résidus acétiques — convertis en acide acétique par l'hydrolyse — il semble exister un noyau $CO.CH^2$ résidu déhydroacétique, qui est la source de l'augmentation du rendement en acide acétique sous l'action de l'acide nitrique dilué. Nous avons quelques connaissances indirectes sur ce constituant des groupes non cellulosiques. Ainsi, dans le cas du jute, nous avons donné au complexe lignone entier la formule statistique $C^{19}H^{22}O^9$. Une partie de ce composé, qui réagit avec le chlore pour former le mairogallol, peut se formuler approximativement par

$$C^{18}H^{18}O^9 = 3(C^6H^6O^3).$$

Si donc nous décomposons le complexe en :

$C^6H^6O^3$	$2OCH^3$	$C^{11}H^{10}O^4$
Groupe R. cétohexénique.	Méthoxyl.	

il nous reste le groupe fortement condensé $C^{11}H^{10}O^4$ contenant les constituants qui fournissent du furfural et aussi de l'acide acétique.

La constitution de ce complexe doit être très écartée de celles des hydrates de carbone ordinaires. Si les hexoses ou les pentoses y sont représentés, ce doit être sous une forme polyanhydre ; et les résidus acétiques y sont sans doute sous la forme déshydratée ou $CO.CH^2$.

L'étude plus avancée de ce sujet est sans doute proche et c'est en vue d'exposer quelques probabilités que nous avons étendu cette discussion un peu au delà des faits assurés.

Action du chlore. — Les réactions des lignocelluloses de bois avec le chlore n'ont pas fait l'objet de recherches systématiques. Il faut rappeler que les tissus ligneux sont de structure complexe, et bien qu'il soit évident que la composition chimique présente une uniformité remarquable, un mélange reste toujours moins attrayant à étudier qu'une substance homogène comme la fibre de jute. On a cependant établi d'une manière suffisante que la réaction du chlore sur les bois dicotylédones est identique dans ses caractères principaux à l'action de cet halogène sur la lignocellulose type — c'est-à-dire qu'il se forme un chlorure de quinone coloré en jaune, donnant la même coloration vive sous l'action du sulfate de sodium ; et, sous l'influence des alcalis, se décomposant totalement en cellulose (insoluble) et en dérivés solubles du lignone complexe.

Les bois conifères, d'un autre côté, réagissent quelque peu différemment ; les différences principales sont que la substance ligneuse vire au rouge orangé et le produit ne donne pas de réaction colorée bien nette avec le sulfite de sodium. Dans les deux cas, la quantité de chlore combinée avec la lignocellulose étant la même que pour le jute, c'est-à-dire 8 %.

Des expériences comparatives sur quatre bois types donnent pour la réaction avec le chlore la statistique suivante. Les résultats sont donnés en termes de lignocellulose même, c'est-à-dire le résidu de l'action d'une solution alcaline (1 % NaOH).

Digitized by Google

		Pin.	Hêtre.	Sycomore.	Bouleau.
(a)	Résidu du traitement alcalin, ou lignocellulose; % du bois.....	89	82	84	87,5
(b)	Cl se combinant; % de (a).....	7,5	7,5	9,0	7,0
	Acidité après chloruration, calculée en HCl..	23,5	19,5	21,0	15,0
(c)	Cellulose : % de (a).....	72,0	65,0	70,0	72,5

Ces résultats, bien que préliminaires, servent à confirmer notre opinion de l'analogie très voisine des bois avec la lignocellulose typique du jute. L'on n'a pas déterminé si toute l'acidité, après les chlorurations précédentes, est due à HCl seul ou en partie à des produits acides (comme l'acide acétique), dédoublés de la lignocellulose.

Les dérivés chlorés n'ont pas été étudiés à fond. Les auteurs ont isolé un des produits obtenus avec l'acajou d'Espagne, la chloruration étant précédée du traitement ordinaire par un alcali dilué, à l'ébullition (1 % NaOH). Ce produit contenait 30,4 % de Cl.

On peut insister sur deux points relatifs à la chloruration de ces lignocelluloses: 1° concernant la préparation du produit; pour assurer une réaction complète le bois doit être réduit en copeaux aussi fins que possible; 2° dans le traitement alcalin préliminaire, les bois ne sont pas attaqués dans leur ensemble comme la fibre de jute, les constituants producteurs de furfural (pentosanes) cédant plus facilement que le tissu fondamental ou lignocellulose proprement dite. Dans les recherches menées comme on l'a exposé pour la fibre de jute, c'est de cette dernière substance qu'il faut partir et non de la substance *entière du bois*.

Les réactions que nous avons étudiées jusqu'ici sont pour la plupart des réactions de décomposition. Les réactions synthétiques des lignocelluloses des bois ont été encore moins étudiées. Ici encore, dans l'état actuel de nos connaissances, il y a peu d'attrait pour le chimiste, par suite de la complexité nécessaire des réactions à étudier. Des quelques réactions essayées, même d'une façon superficielle, il semble que la proportion de groupes OH réactibles est encore moindre dans ces lignocelluloses que dans celles qui ont pour type le jute. Ainsi, si nous choisissons la nitration : le rendement maximum de nitrate est bien plus bas avec le bois qu'avec le jute; de plus, la réaction se complique d'une oxydation destructive qui survient dans les premières phases de l'action du mélange d'acides. La série suivante de déterminations dans le cas de l'acajou montre ces faits. Dans *a*) on a employé le bois brut; dans *b*) on l'a purifié au préalable par ébullition avec une solution alcaline diluée.

Acide employé: volumes égaux de H^2SO^4 et HNO^3 ($d=1,43$) en excès.

Durée de contact avec l'acide.	Rendement de bois nitré (a)	(b)
1 min.	106,6 %	115,6 %
2	118,4	121,0
3	126,5	127,2
4	112,7	125,3
5	108,8	123,1

Donc l'oxydation se manifeste après trois minutes de contact dans les deux cas; elle est accompagnée de la formation de produits solubles: l'oxydation destructive est bien plus marquée dans le cas de substance ligneuse brute. Dans les conditions analogues, le jute donnerait un rendement maximum de 145 % et le nitrate est beaucoup plus résistant à l'action ultérieure du mélange acide.

Ces résultats ont naturellement peu de valeur par eux-mêmes; mais ils servent à confirmer la conclusion générale que la lignification est un procédé de condensation et d'éthérification de groupes OH, accompagné et dépendant en partie d'une accumulation d'atomes de carbone. Les bois montrent d'autre part une résistance plus considérable que les lignocelluloses de jute à l'action des dissolvants de la cellulose, notamment à la réaction du thiocarbonate qui ne les attaque qu'en partie et après une longue exposition.

De cet aperçu général sur les réactions des bois considérés comme une classe de lignocelluloses, nous allons passer à l'étude spéciale de bois particuliers.

Bois des conifères. — Ces bois possèdent une importance industrielle considérable, non seulement à cause de leurs usages tels quels, mais aussi comme matière première pour la préparation de la pâte de bois au sulfite que l'on produit aujourd'hui sur une échelle considérable pour l'industrie des papiers. Les fibres simples de ces bois sont plus longues que celles des bois dicotylédones; en outre, ils présentent avec ces derniers des différences de composition chimique que l'on a déjà notées.

La chimie de ces bois fut étudiée par Erdmann, il y a quelques années (*Annalen*, *Suppl.* **5**, 223). Le bois du *Pinus abies* — débarrassé des constituants accessoires par ébullition avec l'acide acétique, puis lavage à l'eau, l'alcool, l'éther — donne à l'analyse des nombres constants: C, 48,4; H, 6,3 %. D'après ces résultats et des observations générales sur l'allure chimique de cette substance, l'on a conclu que c'est un composé homogène de formule empirique; $C^{20}H^{16}O^{21}$. Erdmann a trouvé que ce composé se décompose par l'hydrolyse avec les acides dilués en glucose (soluble) et un résidu $C^{26}H^{26}O^{11}$ qu'il appelle *lignose*, et comme conséquence il donne au produit original le nom de *glycolignose*. L'on a ensuite trouvé que le lignose donne par fusion avec l'hydrate de potasse de la pyrocatéchine et de l'acide pyrocatéchique.

Ces résultats ou plutôt leur interprétation ne

Digitized by Google

s'accordent pas, sous de nombreux aspects, avec les résultats de recherches subséquentes. Les faits expérimentaux restent cependant ; et les recherches sont dignes de notice comme une des premières tentatives pour élucider la constitution des lignocelluloses, comme un problème chimique défini.

Le procédé de la pâte au sulfite semble offrir un champ d'investigation plus fertile, car non seulement il détermine une séparation suffisamment nette en cellulose (pâte) et non-cellulose (dérivés sulfonés solubles), mais assure encore un minimum de modification chimique de ces deux groupes. Malgré ces avantages spécifiques du procédé considéré comme une méthode d'analyse immédiate, et de nombreuses recherches sur les produits secondaires solubles (liqueur de sulfite), la constitution de ces derniers, et par suite celle de la lignocellulose originale, ne peut encore s'exprimer qu'en termes très généraux. La contribution la plus importante sur ce sujet est due à Lindsey et Tollens (*Annalen*, **267**, 341) ; en voici un aperçu. La solution employée dans les recherches s'obtient dans le procédé Mitscherlich qui consiste en une digestion prolongée du bois — soumis au préalable à une désagrégation mécanique préliminaire — avec une solution de bisulfite de calcium. La solution employée d'habitude contient 1,35 °/₀ CaO, 4,4 °/₀ SO^2 et s'emploie dans la proportion de 5-7 parties pour 1 p. de bois. Pendant la digestion, on élève graduellement la température jusque 160° C.

L'échantillon de liqueur résiduelle ($d = 1,055$) sur lequel on a fait les recherches, contenait 9,5 °/₀ de solides en solution (séchée à 100°) dont 0,58 °/₀ de CaO. La solution était colorée en jaune brun pâle, et réduisait fortement la liqueur de Fehling.

Un examen systématique pour y déceler la présence d'hydrates de carbone de poids moléculaires faibles et de constitution connue a donné les résultats, pour la plupart négatifs, qui suivent :

a) Après ébullition avec HCl (16 °/₀ de la solution), puis évaporation à un volume convenable, l'on n'a obtenu que des *traces d'acide lévulique* ; ce qui montre l'absence générale de ces hydrates de carbone (*Annalen*, **243**, 333 ; *Berl. Ber.*, **22**, 370).

b) L'oxydation avec l'acide nitrique ne produit *pas d'acide saccharique*, ce qui indique l'absence de dextrose ou de composés qui fournissent du dextrose (*Annalen*, **249**, 222).

c) Dans l'oxydation avec l'acide nitrique, l'on a obtenu des *traces d'acide mucique*, ce qui correspond à la présence de petites quantités de galactose (ou galactane) (*Annalen*, **232**, 186, 205).

d) La solution, portée à l'ébullition après addition d'acide sulfurique, est ensuite neutralisée (CaO^3), filtrée, évaporée à consistance sirupeuse et enfin bouillie avec de l'alcool concentré. La solution claire est décantée, l'alcool évaporé et le sirop résultant additionné d'acétate de phénylhydrazine. On a ainsi obtenu une hydrazone insoluble que l'on a identifiée avec la *mannose hydrazone*. Un dosage approché indique 0,5-0,8 °/₀ de la solution, c'est-à-dire environ 6-7 °/₀ des solides organiques.

e) Par distillation avec l'acide chlorhydrique, il se forme une certaine quantité de furfurol. Après précipitation de la majeure partie des substances organiques en dissolution avec l'oxyde de plomb, l'on obtient une solution qui donne les réactions colorées brillantes des pentoses, et où l'on peut identifier le xylose en le précipitant avec la phénylhydrazine.

f) Des expériences furent aussi faites en vue de déterminer la fermentation alcoolique (levure) des composés dissous. De petites quantités d'alcool furent ainsi obtenues, mais le rendement maximum ne correspond qu'à 1,2 °/₀ d'hydrate de carbone.

L'on a trouvé que la majeure partie des substances organiques dissoutes est formée par un corps gommeux à propriétés physiques mal définies, comme celles de la classe des colloïdes organiques. D'autre part, ce corps se comporte dans maintes circonstances comme un composé homogène ; et bien qu'il soit impossible de le décomposer en constituants immédiats de propriétés définies, il donne un certain nombre de dérivés synthétiques dont les analyses comparées à celle de la gomme permettent de conclure à l'homogénéité du composé. Ce composé a été obtenu sous des formes variées, comme suit :

1° Sous la forme de précipité par addition d'acide chlorhydrique à la liqueur primitive ;

2° Comme composé de plomb par précipitation de la liqueur ligneuse avec l'acétate de plomb ;

3° Les composés plombiques furent décomposés par un traitement avec l'acide sulfurique, et la solution traitée par de l'alcool. Une portion de la gomme se précipite en flocons, une seconde fraction s'obtient en évaporant la liqueur filtrée ;

4° On a obtenu un dérivé bromé par l'action du brome sur la liqueur ligneuse originale.

Les formules empiriques suivantes représentent les résultats d'analyses élémentaires de ces produits ainsi que des déterminations de méthoxyl :

1° D'après les analyses du précipité avec HCl :

$$C^{24}H^{24}(CH^3)^2SO^{12}.$$

2° Calculé des analyses des composés de PbO :

$$C^{24}H^{24}(CH^3)^2SO^{12}.$$

3° D'après les analyses directes des gommes obtenues avec les précipités plombiques :

a) Précipité avec l'alcool :

$$C^{24}H^{24}(CH^3)^2SO^{12}$$

Digitized by Google

b) Soluble dans l'alcool aqueux :

$$C^{24}H^{24}(CH^3)^2SO^{12}.$$

4° Dérivé bromé :

$$C^{24}H^{22}(CH^3)^2Br^4.SO^{11}.$$

Le S est présent dans le composé sous la forme d'un dérivé sulfonique (SO^3H); la molécule mère, c'est-à-dire la non-cellulose ou le lignone complexe du bois de pin, peut être considérée approximativement comme $C^{24}H^{24}(CH^3)^2O^{10}$. L'on peut tirer certaines conclusions définies de l'étude empirique de ses dérivés.

1° Il est évident que sa molécule est très condensée. Prenant la formule des hydrates de carbone de laquelle elle se rapproche davantage, c'est-à-dire $C^{24}H^{24}O^{12}$, celle-ci représente:

$$4\,C^6H^{12}O^6 - 12\,H^2O.$$

A côté d'une condensation exprimée par une déshydratation s'en trouve une représentée par des groupements CH = CH, comme il semble résulter de la bromuration du produit. Les auteurs n'ayant pas préparé le dérivé chloré correspondant, nous ne sommes pas en mesure de comparer le groupement des noyaux hexéniques de ce composé avec ceux du jute, d'autant plus que les réactions des bois chlorés sont différentes de celles du jute. Il y a cependant une analogie générale très distincte.

2° Il est évident que la condensation est d'un type qui résiste aux traitements hydrolytiques les plus énergiques, et que les groupes constituants de la lignocellulose sont unis par des liaisons plus fortes que par des atomes d'oxygène.

3° Le mécanisme de la réaction pendant la décomposition originale de la cellulose est d'un caractère complexe ; et l'équilibre synthétique des produits dans la solution résultante est sans doute différent de l'équilibre correspondant à la molécule mère. Nous pouvons très bien admettre que la réaction comprend les facteurs suivants : *a*) l'action hydrolytique de l'acide sulfureux ; *b*) la sulfonation probable de chaînes latérales de la forme générale *x*. CH : CH. COH, comme dans la réaction bien connue de l'aldéhyde cinnamique avec le bisulfite de sodium ; *c*) la saturation de groupes OH acides par CaO.

Ces recherches sont, on le verra, une élucidation préliminaire importante du problème de la constitution de ce produit industriel intéressant, et permettent des conclusions générales sur la constitution des constituants non cellulosiques des lignocelluloses, qui confirment tout à fait les déductions données dans les sections précédentes de ce traité.

Pour ce qui concerne la pâte ou produit insoluble de la réaction, c'est, comme on l'a déjà dit, un produit industriel de la plus haute importance ; il représente la cellulose du bois ainsi que des résidus de la non-cellulose en petite quantité qui ont échappé au traitement. La présence de ces derniers se manifeste par la couleur du produit, qui est d'habitude rose grisâtre. Une grande quantité de pâte s'emploie à l'état brut ou non blanchie ; mais pour les papiers blancs l'on pratique un traitement préliminaire avec un chlorure décolorant ; la quantité nécessaire étant de 15-25 % du poids de la pâte. Le procédé est accompagné d'une perte de poids de 8-12 % venant de la conversion des constituants les plus oxydables de la pâte en dérivés solubles.

Il est à noter que le rendement de cellulose blanchie est par ce procédé, comme dans beaucoup d'autres cas, bien inférieur à celui que l'on obtient par le procédé de chloruration, etc. Par ce dernier, les auteurs obtiennent 60-65 % de cellulose des bois conifères, tandis que le procédé au sulfite en donne environ 50 %. C'est un nouvel exemple du caractère variable des constantes de celluloses des produits fibreux ; la cellulose étant un produit de décomposition qui varie en qualité et en quantité avec les conditions du traitement appliqué pour l'isoler.

A l'exception des bois des Conifères, aucun bois n'a été soumis à une étude systématique concernant son tissu fondamental ou lignocellulose proprement dite. Il semble en effet que de telles recherches ne sont devenues possibles que depuis quelques années avec l'avancement général des sciences, plus spécialement dans le groupe des hydrates de carbone. Ces travaux sur les hydrates de carbone de faibles poids moléculaires et les travaux préliminaires sur les caractères généraux de la lignification indiqués dans ce traité, ouvrent un champ très vaste à l'investigation en vue de réduire le phénomène d'élaboration et de métabolisme dans la plante à une expression moléculaire exacte. Nous pouvons remarquer ici, pour ces recherches, que parmi les types de lignification étudiés jusqu'ici, quatre présentent des caractères différentiels bien marqués ; les voici :

Produits annuels.	Produits vivaces.
Paille des céréales ; Jute de liber.	Bois dicotylédones ; Bois conifères.

Chacun de ces groupes demande de nouvelles recherches, individuellement comme présentant un problème de constitution chimique, et comparativement en vue de relier les variations de composition avec des variations dans les facteurs physiologiques de leur origine et de leur croissance.

Il y a naturellement de nombreux bois caractérisés par la sécrétion de produits particuliers, comme en particulier les bois de teinture, campêche, bois de Brésil, safran, etc., etc.

Ces produits caractéristiques sont des composés bien définis, dont la plupart cristallisent, dont la constitution se détermine sans aucune référence au problème physiologique de leur origine et de leurs relations génétiques ou

Digitized by Google

autres avec les tissus où ils sont emmagasinés.

L'objet de ce traité est, cependant, strictement limité à la chimie des tissus fondamentaux ; et nous n'essaierons pas d'entrer dans l'étude considérable des sécrétions des plantes.

Pour conclure notre exposé des lignocelluloses, nous allons nous occuper brièvement de quelques procédés industriels qui jettent quelque lumière sur la chimie des lignocelluloses.

1° Distillation destructive. — Les produits de la distillation destructive des bois sont extrêmement nombreux et de constitution variée et comprennent de fait des représentants de tous les groupes importants de composés de C, H et de C, H, O. La formation de ces composés dépend de plusieurs facteurs : *a*) la composition du bois, et *b*) les conditions de la distillation.

Ramsay et Charley ont fait des recherches comparatives soignées sur les bois dicotylédones types — chêne, hêtre et aune, — et les résultats donnent une idée générale de l'influence de ces facteurs. On peut donner les tables suivantes :

	CHÊNE.	HÊTRE.	AUNE.
Poids du bois en grammes...	167	180	134
% de charbon	24,55	26,66	25,37
— distillé	58,69	59,33	59,70
— de CO^2 absorbé par KOH...	9,58	9,23	9,70
Différence pour faire 100 %.	7,18	4,78	5,23
Volume du gaz après absorption de CO^2	7,000cc	7,200cc	6,000cc
Composition de ce gaz en % — CO	70,77	73,14	73,47
— O	»	1,02	1,52
— Oléfines	1,11	1,49	1,59
— CH^4	14,90	18,71	20,11
— N par différence.	13,32	5,64	4,31
Goudron dans le produit distillé % de bois	9,58	11,11	15,67
Acide acétique %	6,13	6,54	5,90
Alcool méthylique %	1,36	6,08	11,17

La température maximum était dans chaque cas d'environ 500°.

	CHÊNE.	HÊTRE.	AUNE.
Poids du bois en grammes...	181	187	150
Charbon %	33,7	34,22	34,66
Produits distillés %	56,35	53,47	54,00
CO^2 absorbé par KOH —	6,40	7,49	8,00
Différence pour faire 100 %.	3,49	4,82	3,34
Volume du gaz après l'absorption de CO^2	4,000cc	5,000cc	4,000cc
Composition en % de ce gaz. — CO	92,25	87,36	84,61
— O	»	1,11	1,65
— CH^4	2,96	4,15	4,32
— N par différence.	4,89	7,38	9,42
Goudron % de produit distillé	7,69	7,49	11,33
Acide acétique %	5,58	6,02	5,76
Alcool méthylique %	1,32	5,31	10,75
Température maximum	344°	380°	343°

Ces résultats concernant le résidu solide (charbon) et les produits gazeux et leur relation avec les conditions de la distillation sont très complets et n'exigent aucune discussion.

L'augmentation des gaz avec la température de distillation a lieu aux dépens du charbon, celle de CO aux dépens de CO^2.

A côté de ces observations sur les produits, les auteurs ont remarqué que comme dans le cas du jute, les distillations étaient accompagnées de réaction exothermique énergique, se manifestant dans tous les cas vers 320°.

Dans la littérature générale sur ce sujet, nous trouvons que les composés suivants ont été identifiés parmi les produits liquides de la distillation :

Partie aqueuse.			Goudron.	
Acides.	*Alcools.*	*Aldéhydes, cétones*, etc.	*Hydrocarbures, phénols*, etc.	
Principalement :	Surtout :			
Acide acétique.	Alc. méthylique.	Aldéhyde acétique. — furfural.	Paraffines. Toluène.	
Aussi :				
Ac. formique.		Acétone.	Xylène.	
Ac. propionique.		Méthylpropylcétone.	Créosol.	
Ac. butyrique.		Méthyléthylcétone.	Gayacol.	
Ac. valérianique, etc.		Formiate de méthyl.		Dérivés méthoxylés du pyrogallol.
Ac. crotonique.		Acétate de méthyl..		Méthylpyrogallol. Propylpyrogallol.

Un grand nombre de ces composés résultent certainement de réactions secondaires. Ce qui intéresse surtout notre sujet, est de distinguer, si possible, les produits primaires de la décomposition.

Un examen consciencieux des faits montre sans aucun doute que les produits principaux en quantité sont aussi les produits primaires ; ce sont :

Alcool méthylique. Acide acétique. Furfural et dérivés du pyrogallol.

Ramsay et Chorley (*loc. cit.*) tirent d'intéressantes conclusions de leurs résultats concernant les deux premiers. On peut constater que ces produits sont constants pour les différents bois, pour une série étendue de températures de distillation, et il est probable qu'ils se forment pour ainsi dire avec explosion, c'est-à-dire dans la réaction exothermique que nous avons décrite précédemment.

On peut citer les expériences suivantes, relatives aux relations entre le furfural et l'acide acétique ; elles ont été faites sur une distillation de bois d'aune.

NUMÉRO.	TEMPÉRATURE.	TEMPS.	QUANTITÉ distillée.	FURFURAL.	ACIDE acétique.
			Moins de	gr.	gr.
1	200°	2 h.	1cc,0	0,05	0,0
2	200-230°	2	4 ,5	0,09	1,28
3	230-250°	1	6 ,0	0,096	1,95
4	250-270°	25 m.	4 ,5	0,05	0,88
5	270-290°	25	4 ,5	0,064	0,83
6	290-310°	15	3 ,5	0,086	0,80
7	310-320°	10	5 ,0	0,142	0,79
8	320-330°	10	5 ,0	0,170	0,78
9	330-340°	15	4 ,5	0,237	0,87
			Totaux..	0,985	8,18

Digitized by Google

Tous deux se forment continuellement et augmentent vers la fin de la distillation. Des observations spéciales ont été faites sur le rendement en acide acétique avec le chêne (183 gr. de bois), et voici les résultats trouvés :

NUMÉRO.	TEMPÉRATURE.	RENDEMENT.	ACIDE acétique.
		c. c.	gr.
1	Jusque 120°	20	»
2	120-180°	10	0,1756
3	180-240°	10	0,7320
4	240-260°	10	1,0248
5	260-300°	10	1,4640
6	300-310°	10	1,5372
7	310-322°	10	1,0980
8	322-350°	15	2,3424
9	350-450°	environ 10	1,6104

Si l'on compare les divers bois, la seule différence digne de notice est le rendement très élevé d'alcool méthylique obtenu avec l'aune. Les résultats en acide acétique sont à peu près constants pour les différents bois précédents.

Il est important de noter la prédominance de dérivés du pyrogallol dans les produits aromatiques, et la présence du groupe OCH^3 dans beaucoup de ceux-là.

Tout ceci confirme la manière dont nous avons envisagé la constitution des groupes hexéniques des lignocelluloses. L'achèvement du noyau benzénique dans les conditions de la distillation indique sa présence dans la vie ordinaire du bois. Malheureusement, le mécanisme de la condensation est trop complexe à suivre, comme d'ailleurs le procédé tout entier. Ce qu'il faudrait, c'est l'étude de la décomposition destructive sous des conditions variables déterminées par l'addition de réactifs ajoutés pour faciliter la réaction successivement dans plusieurs directions. Tout ce que nous pouvons déduire des résultats des recherches actuelles, c'est qu'elles présentent une confirmation générale des discussions précédentes sur les relations constitutionnelles des groupes constituants des lignocelluloses.

2° Procédés de désagrégation par les réactifs. — A. *Décompositions immédiates.* — Les divers procédés de fabrication de la pâte à papier avec les bois peuvent être disposés en une classification théorique simple, se basant sur l'exposé précédent du sujet. Le tableau suivant, extrait d'une communication des auteurs (Forestry, *Exhibition Reports*, Edinburgh, 1886, n° 20) en donne un plan comparatif avec les noms des inventeurs plus éminemment associés avec l'origine des diverses méthodes :

Classification des procédés chimiques de désagrégation des bois.

ALCALIS AQUEUX.

Hydrolyse facilitée directement par l'alcali, aussi indirectement par combinaison avec les produits	*Watt et Burgess*, 1853.
Inverse de l'hydrolyse aidée par la température, l'oxydation et la neutralisation graduelle de l'alcali.	*Houghton*, 1857.

SOLUTION DE SULFURES ALCALINS.

Hydrolyse facilitée directement par les bases et indirectement par combinaison avec les produits.	*Jullion*, 1855. *Blitz*, 1883. *Dahl*, 1884.
Inverse de l'hydrolyse diminuée par la présence d'agents réducteurs.	

EAU.

Hydrolyse facilitée par les acides formés aux dépens du bois.	*Fry*, 1867.
Limite déterminée par l'inverse de l'hydrolyse, c'est-à-dire la déshydratation aidée par l'oxydation.	

EAU ET SULFITES NEUTRES.

Hydrolyse simple exigeant par conséquent une température élevée.	*Cross*, 1880.
Produits soustraits à la sphère d'actions par combinaison avec la base et le résidu de sulfite.	
Oxydation empêchée par la présence d'acide sulfureux.	

ACIDES AQUEUX.

a) *Oxydants et hydrolytiques.*

Acide nitrique.....	*Coupier et Mellier*, 1852. *Barré et Blondel*, 1861.
Acide nitrochlorhydrique.....	*Orioli*, 1865.

b) *Simplement hydrolytiques.*

Acide chlorhydrique.....	*Bachet et Machart*, 1864.

c) *Réducteurs et hydrolytiques.*

Acide sulfureux	*Tilghmann*, 1866. *Pictet*, 1882.

BISULFITES.

Hydrolyse facilitée à l'origine par l'acide sulfureux et d'une façon secondaire par combinaison des produits avec les bisulfites, aussi oxydation impossible.	*Tilghmann*, 1866. *Mitscherlich*, 1874. *Ekman*, 1881. *Francke*, 1881. *Graham*, 1882.

Les principes généraux de la classification sont brièvement : les lignocelluloses s'attaquent facilement par les agents hydrolysants, même l'eau. L'attaque par ces agents est accompagnée des procédés inverses de condensation qui peuvent se produire dans plusieurs directions, grâce à la présence de groupes OH des fonctions les plus variées. On atteint donc une limite quand le produit est suffisamment condensé pour résister à une nouvelle attaque. Il y a deux manières générales d'étendre la limite : 1° en augmentant l'action hydrolysante, soit par concentration du réactif, soit par température plus élevée ; 2° en prévenant l'action inverse, en fixant les groupes réactibles par combinaison. Il y a surtout deux groupes réactibles : l'un aldéhyde, l'autre acide ; d'où l'emploi d'acide sulfureux et de bisulfites d'une part, et d'alcalis d'autre part, comme on l'a expliqué dans le tableau précédent.

L'application de ces principes s'explique clairement si l'on fait varier les conditions dans un des procédés. Ainsi les procédés au sulfite :

Digitized by Google

a) *L'acide sulfureux seul* est capable de décomposer le bois en cellulose (insoluble) et non-cellulose (hydrolysée) et en dérivés solubles. Cependant, à cause du faible pouvoir hydrolysant de l'acide, il faut employer des solutions en contenant 7 °/₀ (SO^2) préparées sous pression ; et aussi pour prévenir la réversibilité, la température est limitée à 105°. (Voy. *Le procédé Pictet-Brelaz pour préparer la cellulose de bois*; Cross et Bevan. Spon., Londres, 1889).

L'action hydrolysante de SO^2Aq, très faible d'ordinaire, est peut-être plus puissante vis-à-vis des condensations aldéhydiques.

b) Les *bisulfites*. — L'addition de bases diminue l'action hydrolysante de l'acide; aussi l'on doit opérer à une température plus élevée (150-160°). La base sert cependant à saturer les groupes acides et le procédé est facilité par la sulfonation de groupes CH = CH ; la présence d'un excès de bisulfite empêche la réversibilité par condensation de groupes aldéhydiques.

c) *Sulfite de sodium neutre*. — Dans ce cas, l'action hydrolysante est encore plus faible et la température nécessaire, par conséquent, plus élevée (160-180°).

En présence de la lignocellulose complexe subissant une décomposition, le sulfite est dissocié ; la base se combine aux groupes acides et le résidu du sulfite acide aux groupes aldéhydiques.

De plus, dans tous les procédés précédents la décomposition est facilitée par la désoxydation des constituants de la lignocellulose, et il se forme une certaine quantité de sulfate.

Les *procédés alcalins* comprennent des réactions d'un caractère tout à fait différent. Dans les procédés au sulfite, la séparation en cellulose et lignone est relativement un procédé simple ; le lignone s'obtient sous la forme d'un dérivé soluble, dont les caractères chimiques, essentiels, varient peu de ceux du constituant tel qu'il existe dans le bois (Voy. précédemment). Les alcalis déterminent, d'autre part, une décomposition excessivement compliquée ; les produits sont très nombreux et pour la plupart mal définis. On trouvera une étude analytique de ces produits dans *Papier Zeitung*, 1878, 226, 242. Un caractère essentiel de la décomposition est la libération ou formation de groupes acides et la saturation conséquente de l'alcali. Le pouvoir hydrolysant de la solution alcaline diminue continuellement ; et par suite, l'alcali doit s'employer en excès ; et la température nécessaire pour compléter la réaction dépend de la quantité prise en excès. La présence additionnelle d'agents réducteurs comme les sulfures semble avoir une certaine influence sur le résultat. Mais comme les produits organiques eux-mêmes présentent en présence de l'alcali un caractère désoxydant considérable, toute influence doit probablement être due à des réactions spécifiques entre le soufre et les constituants du bois.

Les *procédés acides* à l'exclusion des procédés au sulfite se divisent eux-mêmes en deux groupes : *a*) décomposition par les acides non oxydants (H^2SO^4 et HCl dilués) ; *b*) par les acides oxydants (NO^3H étendu).

Dans les premiers, nous avons un procédé de quelque intérêt théorique, consistant à bouillir avec HClAq, à neutraliser et à soumettre la solution à la fermentation alcoolique. On mentionne, dans quelques notices historiques sur le développement industriel du procédé, qu'il fut travaillé pendant quelque temps sur une échelle commerciale (Payen, *Wagn. Jahresber.*, 1897). Dans ces traitements, la limite de décomposition est vite atteinte et le résidu présente l'état cassant et friable des produits plus condensés. La limite est évidemment déterminée par l'impossibilité pour ces acides d'entrer en combinaison synthétique permanente avec les groupes constituants de la substance ligneuse, qui par conséquent réagissent les uns sur les autres; d'où la condensation et la formation de lignocellulose sous des formes plus résistantes. La réaction avec l'acide nitrique, d'autre part, est d'un ordre totalement différent : l'acide hydrolyse et oxyde tout d'abord; puis la décomposition spécifique et caractéristique qui suit (Voy. précédemment) est le résultat d'une synthèse directe des oxydes inférieurs d'azote avec les groupes lignones. Les produits finaux de la décomposition de la non-cellulose, ou lignone, sont les acides les plus simples — carbonique, acétique et oxalique.

L'action oxydante extrême de l'acide nitrique a été étudiée par Wheeler et Tollens (*Annalen*, **267**, 367) dans le cas du bois de sapin, le bois étant chauffé six heures à 90-100° avec dix fois son poids d'acide nitrique ($d = 1,4$) dilué avec 1/5 d'eau. Les constituants du lignone sont, naturellement, complètement décomposés pendant la réaction, ainsi que la plus grande partie de la cellulose. Le résidu est formé par une oxycellulose, environ 17 °/₀ du poids du bois et possédant la composition :

		Calc. $C^{36}H^{60}O^{31}$ $= 6\,C^6H^{10}O^5 + O$
C...	43,41	43,72
H...	6,19	6,07
O...	50,40	50,20

Ses propriétés sont celles des oxycelluloses obtenues par l'action de l'acide nitrique sur le coton.

Le trait particulier de cette oxydation est la survivance d'un résidu si peu différent en composition empirique de la cellulose du bois.

Les résultats de ces divers traitements confirment complètement les vues avancées sur la constitution des lignocelluloses, et, réciproquement, l'ensemble de ces vues nous permet de prédire avec une approximation suffisante les résultats de traitement qui n'ont pas été spécialement étudiés.

B. *Décompositions totales*. — 1° L'action extrême des hydrates alcalins à 200-300° est un procédé industriel de quelque importance pour la préparation de l'acide oxalique avec les déchets de bois. Une étude complète de ce procédé,

Digitized by Google

plus spécialement des conditions qui déterminent les rendements maximum de cet acide, a été faite par W. Thorn (*Dingl. J.*, **210**, 24).

La température optimum de décomposition est de 240°, mais à ce point la quantité d'alcali nécessaire pour la décomposition complète est relativement élevée, c'est quatre parties d'hydrate pour une partie de bois. L'hydrate de potasse donne de meilleurs rendements que l'hydrate de soude; le maximum s'obtient en chauffant en vase clos, avec 52 % (NaOH) + 66 %(KOH); on chauffe en couches minces; le rendement s'élève dans ce dernier cas à 80 %.

Les rendements maximum observés par l'auteur pour les différents bois, calculés sur les bois *secs*, sont :

Pin	94,7
Peuplier	93,14
Chêne	83,4
Buis	86,4

Par un traitement plus graduel, mais encore plus énergique avec les hydrates alcalins, G. Lange a obtenu les produits de décomposition caractéristiques suivants :

1° Cellulose (insoluble), et dans le liquide alcalin.

2° Deux acides complexes, ou groupes d'acides (acides ligniques), décrits plus loin.

3° Acides formique et acétique, et traces d'acides gras plus élevés.

4° Acide protocatéchique et catéchol.

5° Ammoniaque et bases azotées en petite quantité.

Les acides ligniques ont une composition définie, établie par les résultats uniformes d'analyses élémentaires que voici :

BOIS d'où on l'a obtenu.	ACIDE LIGNIQUE soluble dans l'alcool.		ACIDE LIGNIQUE insoluble dans l'alcool.	
	C	H		
Hêtre	61,5	5,5	59,0	5,4
Frêne	61,6	5,5	58,8	5,2
Pin	61,3	5,0	60,5	5,2

Rien cependant n'a encore été établi sur la constitution de ces produits.

Ils dérivent sans doute surtout de la non-cellulose ou lignone, mais les nombres de l'auteur ne garantissent pas son opinion que l'attaque de l'alcali se confine à ce composé; il est évident que la cellulose s'attaque aussi fortement et que l'on ne peut pas recommander la méthode comme procédé de dosage de la cellulose. Pour les articles originaux, voyez *Zeitschr. Physiol. Chem.*, 14, p. 15, 217.

2° L'*acide chromique en présence d'acide sulfurique* (*conc.*) détermine la conversion totale du carbone des bois en oxydes gazeux CO^2 et CO; la proportion de ce dernier est faible. La réaction peut donc s'employer comme méthode de combustion dans les conditions données précédemment.

Pectocelluloses et mucocelluloses.

La seconde grande division des celluloses composées comprend celles dont les constituants non cellulosiques sont en rapport avec les composés du groupe « pectique ». Hugo Müller (*Pflanzenfaser*) en donnant les résultats d'analyses immédiates de substances fibreuses brutes, complète la liste des constituants par un agrégat indéterminé désigné comme substance incrustante et intracellulaire et constituants pectiques calculés par différence, c'est-à-dire qu'après avoir déterminé les cendres, l'eau, l'extrait aqueux, les corps gras, les cires et la cellulose, on calcule le résidu et lui attribue la dénomination précédente. La question de l'incrustation est plutôt morphologique que chimique. Nous avons vu que dans les lignocelluloses, le procédé de lignification est une transformation intrinsèque de la substance des tissus. Ce qui s'accorde naturellement avec cette vue qu'un procédé simultané déposerait une substance extérieure aux cellules destinées à relier ou cimenter les cellules en un tissu compact. Mais il est important de ne pas confondre les effets, même quand ils peuvent procéder de la même cause. Dans les lignocelluloses, la notion de l'incrustation des cellules est trop souvent transférée à la chimie de la substance des cellules que l'on regarde alors comme composée de cellulose simplement recouverte des constituants non cellulosiques qui masquent ses réactions. Mais nous pensons que ces vues devraient être séparées.

La morphologie de la formation de la cellule nous apprend que pendant la croissance une portion de la paroi de la cellule présente un changement qui, à l'état de développement complet du tissu, constitue la division en cellules et complète leur individualisation. Une région vraiment intracellulaire se forme alors et sans doute la transformation chimique prend souvent un cours différent dans cette région ; mais il n'a pas encore été établi que la transformation de la substance de la cellule n'avait pas lieu simultanément dans la même direction quoique à un degré moindre. Les lignocelluloses semblent certainement rentrer dans ce cas ; dans les pectocelluloses que nous allons considérer, le problème présente plus de difficultés aux recherches par les observations chimiques ou microchimiques venant de l'absence, pour les composés pectiques, de réactions bien marquées.

Nous allons donner un court aperçu de la chimie de ce groupe. Leur propriété caractéristique est de former des hydrates gélatineux, ce en quoi ils ressemblent aux constituants mucilagineux de nombreuses graines, de fruits et de rhizomes — comme le lin, les semences de genêt (*Plantago Psyllium*), les racines de *Orchis Morio*, etc., beaucoup d'espèces de Salvia, le fruit du coing (*Cydonia vulgaris*), etc. Tandis que cependant la composition empirique des derniers est celle des hydrates de carbone, c'est-à-dire $C^mH^{2m}O^m$, le groupe pectique se distingue par une formule empirique avec beaucoup moins d'hydrogène par rapport au carbone et à l'oxygène; leur formule générale approchée étant

Digitized by Google

$C^mH3\frac{m}{2}O^m$. Un second trait distinctif est que, tandis que les premiers fournissent des hexoses et des pentoses par hydrolyse, les derniers donnent la série des acides pectiques, cette différence correspondant à la proportion plus élevée d'oxygène qui caractérise le groupe. Il est nécessaire de remarquer après ces conclusions que les formules empiriques établies par les premiers investigateurs de ces composés — Frémy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, 5), Chodnew (*Ann. Chem. Pharm.*, **51**, 355) — ont été mises en doute par des observateurs subséquents. Ainsi Reichardt (*Arch. d. Pharm.* [3], **10**, 116) conclut qu'il faut les considérer comme des hydrates de carbone gélatinisables (Voy. Tollens, *Kohlenhydrate*, p. 243).

D'un autre côté, on verra que les celluloses pectiques diffèrent des celluloses par une proportion d'oxygène plus élevée ; et leur caractère acide se manifeste parce qu'ils retiennent une quantité relativement grande de constituants minéraux basiques (cendres).

Les relations générales du groupe, déterminées par les premiers observateurs, sont : *Pectose*, la substance mère insoluble du groupe, se présente en mélange ou combinaison avec la cellulose des fruits charnus et des racines, comme, par exemple, les pommes, les poires, les navets, etc. Elle s'hydrolyse par ébullition avec les acides et les alcalis étendus, ou par un ferment enzyme (pectose) sécrété dans le tissu pour donner la *pectine* ($C^{32}H^{48}O^{32}$, Frémy) dont les solutions se gélatinisent facilement. Par nouvelle hydrolyse (eau bouillante) elle se change en parapectine, et par les alcalis en métapectine et acides para pectique et pectique ($C^{32}H^{44}O^{30}$, Frémy ; $C^{12}H^{16}O^{11}$, Regnault ; $C^{12}H^{16}O^{10}$, Muller ; $C^{14}H^{22}O^{14}$, Chodnew).

Le produit final de l'hydrolyse est l'acide métapectique, auquel Frémy assignait la formule $C^8H^{14}O^9$. Des recherches subséquentes ont établi son identité avec l'acide arabique — acide composé qui forme le constituant principal de la gomme arabique. La gomme arabique fournit, par hydrolyse prolongée, un composé de glucoses (galactose, arabinose) et une série d'acides arabinosiques comme $C^{23}H^{38}O^{22}$ et des composés différant de celui-ci par $C^6H^{10}O^5$ en plus. Il semble donc que, en général, le groupe pectique comprend des composés d'hydrates de carbone de constitution variée avec des groupes acides de constitution indéterminée, associés ensemble pour former des composés moléculaires plus ou moins homogènes, mais complètement décomposés par l'action prolongée d'agents hydrolytiques simples, et les *pectocelluloses* sont des substances d'un caractère analogue dans lesquelles les hydrates de carbone sont en partie remplacés par des *celluloses non hydrolysables*. Les propriétés générales des *pectocelluloses* sont donc : elles se décomposent par l'ébullition avec les solutions alcalines diluées en *cellulose* (insoluble) et dérivés solubles de la *non-cellulose* (pectine, acide pectique, acide métapectique) ; ils se gélatinisent pendant le traitement alcalin ; ce sont des composés saturés, ne réagissant pas avec les halogènes, ne contenant aucun groupe en relation immédiate avec la série aromatique.

Les celluloses de cette espèce sont de composition, de structure et de distribution très variables, et le groupe, n'ayant aucune des lignes de démarcation présentées par les lignocelluloses, ne peut être traité de la même manière.

Nous devons nous limiter à un ou deux types mieux définis qui ont été étudiés.

Lin. — Le lin du commerce est un mélange. La fibre de tille proprement dite constitue 20-25 % de la tige entière, et se trouve plus ou moins imparfaitement séparée du bois d'une part et des éléments du tissu cortical d'autre part, par les procédés ordinaires du rouissage et du broyage. Les résidus sont visibles à l'œil nu et sont mis en évidence par l'application de réactifs suivie d'un examen microscopique.

Ainsi le *bois* est une lignocellulose ordinaire et donne les réactions caractéristiques ; le *tissu cortical* se distingue aussi de la fibre proprement dite en réagissant fortement avec la solution de magenta et acide sulfureux. La présence du tissu cortical est aussi marquée par une grande quantité de constituants huileux et cireux dans la fibre (3-4 %). A l'exclusion de ces constituants étrangers, la fibre proprement dite est une pectocellulose. Kolb a établi pour la première fois que les constituants non cellulosiques du lin étaient des composés pectiques (*Bull. Soc. indust. de Mulhouse*, juin 1868). D'après ses observations, le précipité obtenu en acidifiant les solutions alcalines du « débouillissage » du lin consiste en acide pectique.

La proportion de ces constituants varie de 14-33 % pour les différentes espèces de lin ; les variations venant en partie de la plante, c'est-à-dire des dispositions physiologiques et des conditions de la croissance ; en partie des différentes méthodes de rouissage — et d'extraction de la plante. Après une longue ébullition avec un alcali dilué (1-2 % NaOH), la substance fibreuse consiste en cellulose de lin, avec des résidus de bois, de tissus cuticulaires et d'huiles ou cires associée avec ces derniers. Par l'action du chlore (après lavage), le bois s'attaque de la manière ordinaire et peut être ensuite facilement déplacé par un traitement alcalin. Pour purifier la cellulose, on épuise avec de l'alcool bouillant, puis finalement traite par l'alcool-éther pour déplacer les résidus cireux. La cellulose de lin s'isole de cette manière à l'état à peu près pur dans les laboratoires. Il semble, d'après l'exposé de cette méthode de laboratoire, que le blanchiment des tissus de lin est un procédé comparativement simple. Il n'en est pas ainsi cependant. Les exigences d'un traitement économique et sûr des tissus prescrivent au traitement chimique certaines limites étroites, et le déplacement du bois, plus résistant (lignocellulose) et

Digitized by Google

du cuticule (adipocellulose) dans ces conditions exige la répétition de traitements consistant en :

Hydrolyse alcaline.	Ébullition avec solution des NaHO, Na^2CO^3, etc.
Oxydation.....	Solutions d'hypochlorite et oxydation atmosphérique (blanchiment au pré).
Dégraissage.....	Traitement avec des acides dilués, à froid.

Cependant, il faut rappeler que le problème n'est pas de déplacer les constituants non cellulosiques de la fibre même, — ceux-ci disparaissent presque complètement dans les premiers traitements alcalins, — mais les celluloses composées des deux autres groupes principaux.

L'étude plus avancée de la pectose de la fibre de lin n'a pas été conduite d'après les méthodes récentes. Cette étude sera sans doute entreprise en temps voulu.

La CELLULOSE DU LIN a été mentionnée incidemment dans l'étude générale des celluloses. Jusqu'ici, aucune réaction n'a permis de la différencier de la cellulose du coton, à l'exception peut-être de sa résistance moindre à l'hydrolyse. Ainsi, H. Müller mentionne (*Pflanzenfaser*, p. 38) que la cellulose de lin isolée par la méthode au brome, après cinq ébullitions avec une solution étendue de carbonate de sodium (1 % Na^2CO^3) a perdu 10 % de son poids. D'après R. Godeffroy (*J. Soc. Chem. ind.*, 1889, 575), la cellulose de lin se distinguerait de celle du coton par son action réductrice sur le nitrate d'argent en solution bouillante neutre, mais ceci n'est pas exact ; la réaction était due à des impuretés qui, pour les raisons indiquées, sont difficiles à déplacer. On peut donc considérer à présent la cellulose de lin et la cellulose du coton sans distinctions chimiques.

L'huile et les constituants cireux de la fibre brute seront décrits sous le groupe des adipocelluloses.

AUTRES PECTOCELLULOSES. — D'après les recherches faites jusqu'ici, la pectose ou les substances pecteuses sont associées à tous les tissus fibreux non ligneux. Et en effet, avec le temps, des substances pecteuses font leur apparition dans les lignocelluloses. Ainsi, les portions les plus basses du liber du jute isolées — déchets de jute — cèdent à une solution alcaline bouillante des produits qui la gélatinisent par refroidissement ; et le produit gélatineux est insoluble dans l'alcool, se distinguant ainsi, comme l'acide pectique, des produits de l'hydrolyse de la cellulose même, qui, après précipitation, sont dissous par l'alcool. Cependant, il faut rappeler que dans les déchets de jute l'adhésion de l'écorce et du parenchyme cortical à la vraie fibre de liber est telle que nous avons affaire à un tissu complexe, et l'acide pectique pourrait trouver sa source dans le parenchyme du tissu et non dans la fibre de liber. D'autre part, nous avons montré que, dans la décomposition spontanée du jute abandonné à l'état humide, il se forme des corps acides que l'on ne peut différencier de l'acide pectique. Il ne serait donc pas difficile de supposer que les constituants pectiques du tissu de liber, vers l'extrémité de la racine, sont des produits de la dégradation de la lignocellulose même.

Revenons, cependant, aux fibres non lignifiées, comme le chinagrass ou ramie (espèces *Böhmeria*), et aux fibres d'orties en général, le chanvre et même le coton brut. Tous contiennent des composés pectiques associés à la cellulose, et qui s'hydrolysent et se dissolvent par traitement avec les alcalis bouillants. Mais ces pectocelluloses n'ont pas été suffisamment étudiées, *en tant* que celluloses composées, pour admettre une classification utile d'après les variations constitutionnelles particulières de leurs constituants non cellulosiques.

Les agrégats de fibres monocotylédones, soit les faisceaux fibro-vasculaires (*Phormium*, fibres *Alœ*, *Musa*, etc.) ou les plantes entières (sparte, tiges de bambou, canne à sucre), sont largement composés de pectocelluloses avec une proportion plus ou moins grande de lignocelluloses. Mais la constitution de ces constituants non cellulosiques est encore inconnue.

Il en est de même des tissus parenchymes des fruits, des racines charnues, etc. — les pectocelluloses typiques — qu'il faut se contenter de mentionner.

L'étude de ces substances appartient plutôt à la chimie générale des hydrates de carbone qu'à celle plus limitée du groupe de la cellulose ; et les problèmes qu'elle entraîne sont, sous de nombreux aspects, plutôt morphologiques et physiologiques que purement chimiques.

Les mêmes considérations s'appliquent aussi en grande partie aux constituants mucilagineux des tissus des plantes, bien que certains de ceux-ci ont été investigués par les méthodes chimiques modernes. La relation de ces substances à la cellulose est indiquée : *a*) par l'histologie des tissus, qui montre qu'ils sont associés avec les *parois des cellules* plutôt qu'avec leur contenu ; *b*) par leur composition empirique, qui est à peu près celle de la cellulose ; *c*) par leurs réactions avec l'iode qui les colore de bleu à violet, comme les modifications hydratées de cellulose (Sachsse, *Farbstoffe*, etc., p. 161). Au delà de ces observations superficielles sur ces réactions (iode) et la gélatinisation avec l'eau, ces celluloses composées — que l'on peut avantageusement appeler mucocelluloses — ont été peu étudiées (Sachsse, *loc. cit.*) jusqu'aux recherches systématiques de Kirchner et Tollens et de Gaus et Tollens (*Annalen*, **175**, 205 ; **249**, 245) sur les gommes et mucilages. Nous résumerons brièvement ces recherches typiques.

1° Le MUCILAGE DU COING a été préparé par digestion de 50 gr. avec 1 l. d'eau chaude, décantant et répétant la digestion ; le mucilage est filtré en le pressant à travers un tissu de coton et le produit dissout précipité par addi-

Digitized by Google

tion d'acide chlorhydrique et d'alcool. Après lavage à l'alcool, puis l'éther, le produit est séché; il forme une masse fibreuse brisante dont le rendement est de 8-10 %.

L'analyse élémentaire des produits, retenant 5-6 % de constituants inorganiques, donne les nombres suivants, variant entre les extrêmes :

C.....	46,52	44,17
H.....	5,88	6,15
Correspondant à la formule.	$C^{18}H^{28}O^{14}$	$C^{18}H^{30}O^{15}$

Le produit fut ensuite recherché pour la présence de groupes d'hydrates de carbone typiques.

L'*oxydation avec l'acide nitrique* n'a donné ni acide mucique ni acide saccharique. Donc, absence des groupes du *galactose* et du *dextrose*. D'autre part, on obtient une certaine quantité de furfurol (6,45 % de furfuramide) par distillation avec les acides. La substance renferme donc des groupes pentoses.

Hydrolyse avec l'acide sulfurique dilué. — Par ébullition avec l'acide, le produit se décompose en :

	Et un mélange de	
Cellulose.	*corps gommeux* et	*glucoses.*
Insoluble et s'élevant à 23 %.	Précipités par l'alcool de la solution neutralisée.	Solubles dans l'alcool.

Il a été impossible d'isoler un glucose sous forme cristalline des produits solubles. La solution contient certainement des composés de ce groupe, car elle est fortement dextrogyre, réduit la liqueur de Fehling en quantité égale à 62 % de dextrose, et donne avec la phénylhydrazine une osazone fondant à 162°, et donnant des résultats analytiques correspondant à un mélange d'osazone, de pentose et d'hexose.

Il est évident, d'après ces résultats, que le mucilage résiste assez bien à l'hydrolyse; sa manière de se comporter le rapproche même davantage du type cellulosique que du type amidon ou saccharo-colloïdé. C'est pour cette raison que nous attirons l'attention sur ce groupe remarquable de composés, dont l'étude ne peut manquer d'éclairer les problèmes discutés dans les premières parties de ce traité.

2° Le **MUCILAGE SALEP** a été préparé au moyen des tubercules d'abord réduits en pâte dans un mortier; les détails de la préparation sont absolument les mêmes que pour le mucilage précédent. Le mucilage est précipité par l'alcool en fils blancs, qui durcissent dans le traitement subséquent par l'alcool (déshydratation).

La substance sèche (retenant 1,5 % de constituants minéraux) donne à l'analyse à peu près les mêmes nombres que la cellulose ($C^6H^{10}O^5$); ce sont :

C	44,58
H.....	6,63

L'hydrolyse de ce produit par ébullition avec les acides étendus (1,25 % H^2SO^4) a été étudiée en vue d'examiner l'influence du temps sur les trois produits : cellulose, gomme et glucoses : le premier se détermine directement par pesée, les derniers en termes de dextrose par titration avec la liqueur de Fehling; le résultat retranché de la quantité totale de produits dissous est pris comme rendement de la gomme.

DURÉE de l'hydrolyse.	CELLULOSE.	GOMME.	GLUCOSE.
1/4 d'heure.....	16,84	»	11,46
1 heure.....	14,93	49,33	41,93
2 heures.....	»	44,92	53,29
3 —	11,58	29,91	71,27
4 —	12,76	18,70	81,37
5 —	12,41	16,02	75,97
7 —	9,04	6,87	74,76

On remarquera que la somme des % est quelquefois au-dessous de 100 et parfois dépasse 100.

Ces observations s'expliquent par les phénomènes secondaires d'hydratation et de déshydratation; et la disparition du glucose après la quatrième heure, quand il a atteint son maximum, est évidemment due à la condensation de groupes aldéhydiques.

L'étude plus avancée du produit a établi, dans ce cas, l'*absence* des groupes du *galactose* et du *pentose*, et la présence de petites quantités de groupes du *dextrose*. Le produit de l'hydrolyse donne un mélange d'osazones qui semble contenir les dérivés du dextrose et du mannose.

Mais, encore une fois, la constitution de ces produits est insuffisamment étudiée. Que les méthodes des auteurs ne permettent pas de pousser plus loin la solution de ces problèmes, montre une fois de plus la complexité du sujet. La difficulté est celle que l'on rencontre invariablement avec les produits de la classe de la cellulose, c'est-à-dire la résistance à l'hydrolyse; et c'est en prenant les difficultés rencontrées par les investigateurs comme évidences que nous sommes enclins à considérer ces produits, bien que solubles dans l'eau, comme dérivés de la cellulose.

Nous mentionnerons encore brièvement quelques mucilages des plus importants, pour donner une idée de la distribution de ces composés dans le règne végétal.

AMYLOÏDE est le nom sous lequel on désigne un produit mucilagineux retiré de certaines légumineuses comme : *Tamarindus indica*, *Hymenœa Courbaril* et *Schotia latifolia* (Schleiden, *Beiträge z. Botanik*, **1**, 168). Il se dissout dans l'eau bouillante et aussi en partie à froid. Une solution alcoolique d'iode le précipite en masse floconneuse bleue.

Une substance analogue a été trouvée par Frank (Pringsheim, *Jahrb. f. Wiss. Bot.*, **5**, 15) dans les membranes des cellules cotylédones du *Tropæolum majus*. L'on a aussi prouvé définitivement que ce produit se formait aux dépens de l'amidon.

Digitized by Google

La **LICHÉNINE** est le constituant soluble des membranes du *Cetraria islandica* (mousse d'Islande) et d'autres lichens analogues (Knop et Schnedermann, *Annalen*, **55**, 164). On l'extrait de la plante en la traitant à froid par l'acide chlorhydrique étendu et additionnant la solution d'alcool; ou par ébullition avec l'eau après avoir purifié au préalable par digestion avec des solutions alcalines diluées froides. D'après Hönig et Schubert (*Wien. Akad. Ber.*, **96** [2], 695), la lichénine est accompagnée dans la plante par une forme amorphe d'amidon.

Par hydrolyse, la lichénine fournit du dextrose cristallisable et, par oxydation avec l'acide nitrique, de l'acide saccharique. Avec l'acide acétique glacial, il forme un triacétate amorphe $C^6H^7O^2(C^2H^3O^2)^3$.

Le **MUCILAGE CARRAGHEEN** se retire des algues *Fucus crispus* (C. Schmidt, *Annalen*, **51**, 56) par ébullition avec l'eau. Le produit brut est caractérisé par la présence de groupes du galactose, et fournit 22 % d'acide mucique par oxydation avec l'acide nitrique, ainsi que du galactose cristallisable par hydrolyse avec les acides étendus bouillants.

Nous arrêterons ici notre exposé du groupe de la pectocellulose. Il semble qu'il y ait deux sous-groupes bien marqués de ces produits : 1° les pectocelluloses proprement dites, que l'on rencontre dans les structures d'un caractère plus permanent — tissus fibreux et parenchymes des tiges et racines des phanérogames; 2° les pectocelluloses que l'on trouve principalement dans les semences et les fruits des phanérogames et les tissus des Algæ, et se distinguant des premiers, car ils cèdent à l'action de l'eau et donnent des solutions particulières connues sous le nom de mucilages. D'où le nom proposé de mucocelluloses pour la substance des tissus possédant ces propriétés.

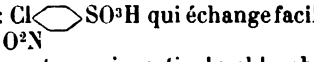
Ces groupes se distinguent, de plus, par les caractères de leurs constituants hydrolysables, les premiers fournissant des composés où les groupes acides prédominent, les derniers donnant des solutions neutres et de fait, par hydrolyse totale, divers hexoses et pentoses. (*A suivre.*)

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

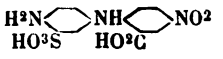
Production d'un acide dinitro-chlorobenzène sulfonique [*Act. Gesell.*] (B. F. 287180, 24 mars-30 juin 1899).

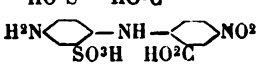
En nitrant, à 120-130° C., 27 k. 5 d'*o*.-nitrochlorobenzène sulfonate de K par 100 k. SO^4H^2 à 25 % SO^3 renfermant 15 k. NO^3H à 87 %, on obtient le dérivé suivant :  qui échange facilement son chlore. On peut aussi partir du chlorobenzène sulfonique dans lequel on introduit $2NO^2$ et même nitrer et sulfoner en même temps le chlorobenzène. 34 k. de celui-ci sont chauffés au bain-marie avec un mélange de 72 k. SO^4H^2 (monohydrate), 30 k. SO^4H^2 à 25 % SO^3; quand tout a disparu, on refroidit, ajoute 26 k. NO^3H à 87 % et achève la nitration à 40° C.

Après 24 h., on ajoute 100 k. SO^4H^2 renfermant 60 % SO^3 et 40 k. nitre et chauffe 2-3 h. à 120-130° C. Le sel de K du dinitro se dissout dans l'eau chaude; il fond vers 300° C., et détone au-dessus.

Fabrication d'un acide *p*.-diamino-diphénylamine-sulfocarbonique [*Cie Par.*] (B. F. 287460 1er avril-8 juill. 1899).

On condense, 5 à 6 h., au réfrigérant ascendant, 30 k. 2 chloronitrobenzoïque (**1.2.5**) avec 18 k. 8 de *p*.-phénylène-diamine-sulfo et 17 k. CO^3Na^2 dans 200 litres d'eau. La liqueur est ensuite acidulée pour précipiter le nouvel acide qui répond à l'une des deux formules, plutôt la 1re :

 I

 II

On réduit ensuite pour avoir le produit diaminé qui donne un tétrazoïque engendrant des couleurs intéressantes.

Production de l'éther diméthylique de l'ac. sulfurique [*Act. Gesel.*] (B. F. 287572, 6 avril-13 juill. 1899).

Cet éther, découvert par Dumas et Péligot, se prépare avec un rendement assez satisfaisant en traitant l'alcool méthylique par SO^4H^2 fumant et distillant dans le vide. Muller dans cette action a obtenu l'oxyméthane sulfonique, mais il distillait à la pression ordinaire.

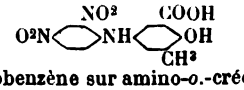
400 p. SO^4H^2 à 25 % sont ajoutés à 100 p. alcool méthylique en agitant bien et refroidissant à 30-40° C.

On distille ensuite dans le vide, lave avec une solution de CO^3Na^2 et redistille au besoin dans le vide.

MATIÈRES COLORANTES.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Fabrication de nouveaux dérivés carboxyliques de la diphénylamine et de nouvelles matières colorantes tirées de ceux-ci** [*Kalle*] (B. F. 286813, 22 mars-28 juin 1899).

On fond avec du soufre et du sulfure les produits suivants :



(Chlorodinitrobenzène sur amino-*o*.-créosotinique.)

(Chlorodinitrobenzène sur amino-*m*.-crésotinique.)

Pour leur préparation, voir le brevet principal ci-dessus ainsi que pour celle des couleurs. Celles-ci teignent le coton en noir.

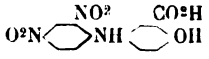
Digitized by Google

Fabrication de nouveaux dérivés carboxyliques de la diphénylamine et de nouvelles matières colorantes tirées de ceux-ci [*Kalle*] (B. F. 286813, 14 mars-19 juin 1899).

Ces dérivés se préparent :

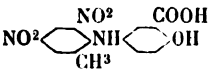
1° Le chlorodinitrobenzoïque (p. f. 199-200°) (nitration de l'*o*.-chlorobenzoïque) est condensé avec le *p*.-aminophénol en solution neutre en présence de CO^3Na^2 (ou acétate) ; on obtient l'oxydinitrodiphénylamine carbonique A.

2° On combine le chlorodinitrobenzène avec l'aminosalicylique (**1. 2. 4.**). Le produit obtenu est :



(B)

3° On prend le chlorodinitrotoluène et fait réagir comme ci-dessus ; on a :



(C)

Pour obtenir les couleurs, on dissout 200 k. Na^2S dans une petite quantité d'eau ; on ajoute ensuite 75 k. S et 100 k. acide A. On monte en 5 h. à 140-150° C. et on s'y maintient jusqu'à dessiccation complète.

La couleur se dissout en noir vert dans l'eau, virant au bleu par NaOH. Elle teint le coton en noir intense, dont la solidité est augmentée par un traitement à un sel métallique.

L'acide B donne un noir plus bleuâtre.

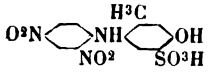
L'acide C un violet brunâtre.

Colorants directs pour fibres végétales [*Muller*] (B. F. 287342, 29 mars-6 juillet 1899).

On chauffe, à 250° C., 20 k. oxyazobenzène et 16 k. Na^2S. Le produit teint le coton en brun foncé. Avec 2 k. d'azoïque et 30 k. de sulfure, on a un noir. Il se distingue du noir Vidal par sa solubilité en noir dans les carbonates alcalins, les alcalis et les sulfures, et qu'il teint directement le coton en noir sans oxydants.

Production d'un colorant noir brun direct pour coton [*Act. Gesell.*] (B. F. 287514, 4 avril-10 juill. 1899).

En chauffant avec du soufre et des sulfures l'ac. :



homologue de celui du B. F., 274606, on obtient non un noir, mais un brun dont les propriétés chimiques et physiques sont différentes, ce qui indique une influence du groupe CH^3.

Préparation de colorants substantifs sulfurés noirs [*Soc. de mat. col. Saint-Denis*] (B. F. 287518, 4 avril-10 juillet 1899).

On chauffe à 130-140°, puis à 200° C., avec du soufre (15 k.) l'indophénol *p*.-phénylène diamine α-naphtol. La masse pulvérisée est introduite peu à peu dans 60-80 k. Na^2S fondu, et on chauffe à 200-250° C.

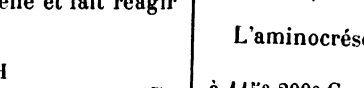
Le colorant teint directement le coton en noir.

Production de colorants bleus directs pour coton [*Act. Gesell.*] (B. F. 287 678, 10 avril-19 juillet 1899).

Les colorants soufrés obtenus avec les dérivés de l'oxynitrodiphénylamine possèdent des nuances noir vert, violet ou bleu, selon la matière employée ; bouillie avec de l'alcool, ils donnent sur coton des nuances plus claires et d'un bleu-indigo plus accentué.

1 p. de la masse fondue du B. F. 271909 est bouillie plusieurs heures avec 10 p. d'alcool au réfrigérant à reflux. On sépare par filtration et fait sécher le résidu qui teint directement le coton en bleu-indigo. Il se dissout en violet dans l'eau, tandis que le colorant dont il dérive s'y dissout en gris vert ; dans SO^4H^2 on a un bleu foncé au lieu d'un vert impur que donne la matière première.

Production d'un colorant brun direct pour coton [*Act. Gesell.*] (B. F. 287722, 11 avril-19 juillet 1899).

L'aminocrésolsulfo :  (25 k.), chauffé à 115°-200° C. avec du soufre (30 k.) et du sulfure de sodium (75 k.) ne donne ni un vert comme les aminophénolsulfo, ni un noir comme les aminonaphtolsulfo, mais un brun intense et solide sur coton.

AZOÏQUES. — **Production de matières colorantes disazoïques noires** [*Act. Gesel.*] (Add. du 27 mai-3 juill. au B. F. 271609).

Au lieu des acides sulfo de la *p*.-aminodiphénylamine du brevet principal, on part des acides carboxyliques (action du chloronitrobenzoïque sur les amines aromatiques, leurs dérivés sulfonés ou carboxylés).

On copule avec l'α-naphtylamine, rediazote et combine avec un naphtol. Les colorants obtenus sont noirs et teignent la laine.

Préparation d'une mat. col. teignant la laine en jaune [*Oehler*] (B. F. 287071, 20 févr.-28 juin 1899).

Dans 100 p. d'eau, on agite 9 p. 4 éther acétyloxalique, 7 p. acétate de soude et 9 p. 5 HCl. *p*-nitrophénylhydrazine, on chauffe 1/2 h. petit à petit à 45-50° C. Le produit condensé est refroidi, on ajoute 21 p. NaOH à 31° B. et remue 3 h. à 15° et 1 h. à 90-100° C.

Le nitrophénylpyrazolone carbonique formé est précipité par 8 p. SO^4H^2 à 66° B. ramené à 20 °/₀. Cet acide est dissous dans 500 p. d'eau, 18 p. 5 CO^3Na^2 ; on ajoute, à 0° C., le diazo du *p*.-sulfanilique. Après 12 h., on chauffe, précipite par le sel.

Le colorant, poudre orangé claire soluble en orangé dans l'eau, en jaune verdâtre dans les acides, teint la laine en nuance un peu plus verdâtre que la tartrazine ; elle égalise mieux et est plus résistante à la lessive et au foulon ; enfin elle teint le papier, ce que ne fait pas la tartrazine.

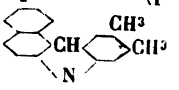
ACRIDINE. — **Production de nouveaux dérivés de la série de l'acridine** [*Act. Gesell.*] (Add. du 14 mars-22 juin au B. F. 280372).

On obtient de nouveaux dérivés de la naphtacridine en remplacant la *p*.-toluidine par l'aniline, l'*o*.-toluidine, la *m*.-xylidine, l'acét-*p*.-phénylènediamine, etc.

Ex : Le β-naphtol, l'aniline et la tiose-méthylène, donnent la naphtacridine (p. f. 129° C.).

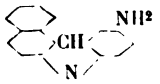
Avec l'anhydro-formaldéhyde-*o*.-toluidine, on a l'*o*.-toluacridine (p. f. 143° C.).

En condensant la formaldéhyde et la *m*.-xylidine on a la diméthyl-naphtacridine (p. f. 152° C.).



Digitized by Google

La formaldéhyde et l'acét-*p*.-phénylène-diamine donnent un produit de condensation (p. f. 195-200° C.) qui, avec le β-naphtol, engendre une acétyl-amino naphtacridine (p. f. 255° C.) qui saponifiée fournit l'amino-naphtacridine.



TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Nouveaux colorants bleus** [*Durand, Huguenin*] (B. F. 287350, 29 mars-6 juillet 1899).

En condensant à 80° C., en présence de 40 k. d'oxychlorure, 14 k. anhydride phtalique, 35 k. diméthyl-*m*.-aminophénol dans 200 k. de benzène, on obtient un colorant bleu, soluble dans l'alcool et les acides et teignant en bleu le coton tanné. Chauffé avec des acides ou des agents déshydrateurs, il se transforme en rhodamine.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT. — **Décreusage de la soie grège dans les tissus soie et coton avec mercerisage du coton** [*Badische*] (B. F. 286961, 18 mars-23 juin 1899).

Au lieu de savon on emploie de la soude caustique (700 p. à 40° B.) additionnée de glucose (300 p. et 200 p. d'eau). Au bout de 5 à 10' à la température ordinaire, la colle de soie est ramollie; on traite alors la fibre pendant 5-10' avec une solution chaude de savon, le décreusage s'effectue complètement et on a comme sous-produit le savon de grès. On pourrait effectuer le décreusage seulement avec la soude et le glucose, mais on n'aurait pas de savon de grès qui sert en teinture.

Pour les tissus grèges soie et coton, il y a en même temps mercerisation sans rétrécissement.

Emploi du trioxyde d'hydrogène comme agent de blanchiment [*Jean*] (B. F. 287151, 27 mars-30 juin 1899).

On prépare un bain de permanganate (potasse, soude, chaux, baryte, strontium) que l'on décompose par un acide (sulfurique ou phosphorique). On immerge la matière dans ce bain pendant 15 à 20', puis on passe en eau oxygénée, légèrement acide; il se produit alors du trioxyde d'hydrogène, avec dégagement d'ozone, corps très oxydants, et, par suite, très décolorants. On lave ensuite.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Procédé pour la transformation de certains colorants contenant du soufre en nouveaux colorants sur la fibre** [*Manuf. Lyonn.*] (B. F. 286287, 25 février-1er juin 1899).

Les oxydants agissent diversement sur les colorants soufrés genre noir Vidal (noir immédiat, bleu kryogène, etc.).

L'air agit également lentement, mais son action est tout autre si on opère en solution alcaline et en présence de vapeur d'eau sous pression; l'effet produit rappelle celui de l'eau oxygénée tout en étant un peu différent.

Traité ainsi, le noir Vidal devient bleu verdâtre, le noir immédiat bleu foncé, le bleu kryogène bleu noir.

Pour opérer, il suffit de soumettre le coton teint et non rincé à l'action d'un vaporisage avec arrivée d'air. (Voy. l'article sur le bleu immédiat, *R. G. M. C.*, août 1899, p. 282.)

Procédé pour la teinture en bleu indigo et autres couleurs sur les bobines de bancs à broches [*Brandts*] (B. F. 286496, 3 mars-6 juin 1899).

Il faut d'abord entourer d'une enveloppe en tricot les bobines perforées en laiton, afin d'empêcher

Fig. 130.

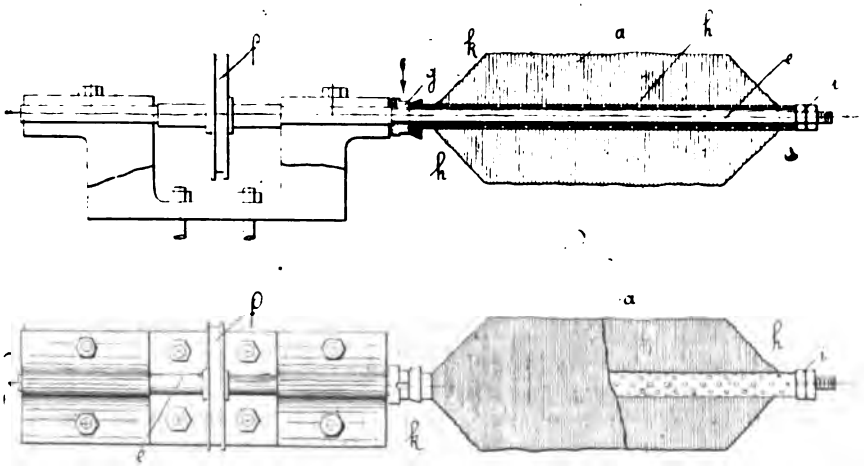


Fig. 131.

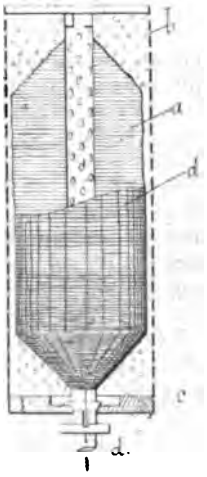


Fig. 129.

que la surface extérieure de la bobine imprégnée d'indigo blanc ne vienne en contact avec l'air quand on sort la bobine du bain. En outre, le bain refoulé de l'intérieur vers l'extérieur des bobines doit passer à travers une toile qui en retient les impuretés. Également on entoure d'un tricot la chemise entourant la bobine.

Pour imprégner régulièrement la bobine d'indigo blanc, le bain est refoulé à l'intérieur de la bobine par le tuyau *d* (fig. 131), il pénètre par les perforations de *d* et à travers la bobine *a*, dans l'espace compris entre la bobine et la chemise *b*, percé d'un nombre restreint de trous de petit diamètre. Il se forme ainsi à l'intérieur de la chemise et autour de

Digitized by Google

la surface de la bobine une contre-pression qui fait traverser le liquide uniformément la bobine. Pour transformer l'indigo blanc en indigo bleu, on retire la bobine de l'appareil et on l'assujettit sur une tige creuse *e* (fig. 129 et 130), à l'aide d'un écrou *i*; avec la partie *f*, on lui communique une rapide rotation : l'air s'introduit par l'entaille *k* de la tige *e* et pénètre dans la bobine *a*, aspiré par le liquide qui s'échappe de celle-ci. La coloration devient bleue et l'indigo qui est projeté hors la bobine est recueilli et sert à nouveau. Après complète oxydation, on refoule de l'eau sous pression par la tige intérieure; cette eau traverse la bobine en produisant un rinçage. En fermant l'eau et continuant à tourner, on essore à froid la bobine qui est ensuite séchée.

Production de teintes noires sur laine, au moyen de colorants secondaires disazoïques dérivés de l'*o.*-aminophénol *p.*-sulfonique [*Badische*] (B. F. 287202, 25 mars-30 juin 1899).

On fait bouillir 1/4 h., 30 k. mérinos dans 1 k. 500 colorant : *o.*-aminophénol *p.*-sulfo + α-naphtylamine + β_2-naphtol β_3-sulfo. On ajoute, en quatre portions chaque quart d'heure : 2 k. bisulfite de soude ou ac. acétique.

Le bain épuisé, on y ajoute 0 k. 6 bichromate de potasse et maintient l'ébullition 1/2 h., puis on rince. Le noir obtenu est très solide aux alcalis, au lavage et aux acides : à la lumière, sa résistance serait supérieure à celle du noir diamant.

Nouveaux procédés d'application des colorants substantifs sulfurés [*Sté Mat. color. Saint-Denis*] (B. F. 287461, 1er avril-8 juillet 1899).

L'emploi de sulfate de cuivre ou d'ac. sulfurique et bichromate pour la fixation des colorants sulfurés donne des teintures qui résistent mal, soit aux lessives et au savon, soit au vaporisage.

On évite cet inconvénient en supprimant la présence d'acide sulfurique libre et en remplaçant le sulfate de cuivre par le chlorure, ou tout autre sel, enfin en remplaçant la plus grande partie du bichromate par un sel de cuivre.

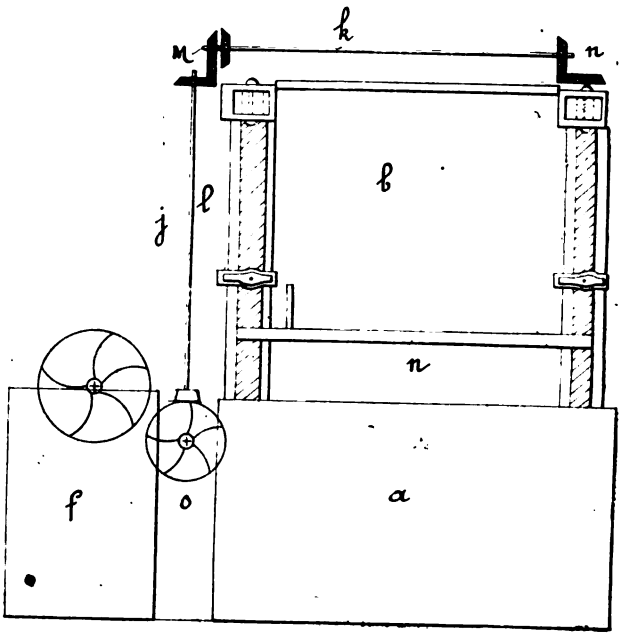
Ex. : 1° 3 % chlorure de cuivre (sulfate de cuivre et sel marin) ou tout autre sel sauf le sulfate, 1/2 h. à 1 h. à 90°.

2° 2 à 3 % chlorure de cuivre, 1 à 2 % bichromate, 1/2 à 1 h., à 90-95° C.

TEINTURE : MACHINES. — **Machine à teindre les laines** [*Destoop*] (B. F. 285877, 16 févr.-13 mai 1899).

Cette machine est destinée à la teinture des écheveaux (laine, filés, bonneterie, jute, soies, coton). *a* est un baquet (fig. 132 et 133), *b* une colonne à coulisse, *c* une lisseuse mue par *e*; *f* est un bâti dont *g* et *h* sont le dessus et le côté, *i* est un arbre de couche, *j* un arbre conducteur, *k* un arbre de transmission, *l* une vis pour faire monter et descendre la

Fig. 132.



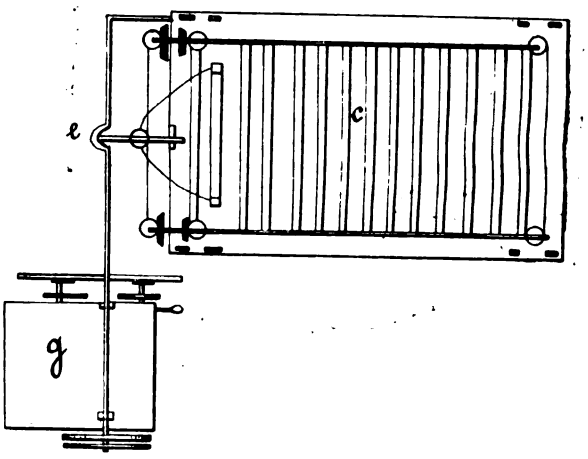


Fig. 133.

lisseuse. Pas d'autres explications sur le fonctionnement.

Perfectionnements aux appareils à blanchir, teindre, etc. [*Urban*] (B. F. 285820, 11 févr.-16 mai 1899).

Dans cet appareil, le mouvement du liquide est obtenu à l'aide de l'air comprimé ou de la vapeur, ce qui permet de fonctionner avec un bain froid et sans appareil mécanique (pompe).

Les fonds supérieur et inférieur de la cuve sont perforés ; au-dessous du fond inférieur se trouve le réservoir du liquide qui s'élève par le tuyau *d* (fig. 134), lequel est muni d'un cylindre muni d'ouverture, et qui se déplace par exemple à l'aide d'une tige filetée *g* munie d'un volant *h*. On règle aussi la quantité et la vitesse du liquide; *i* est l'arrivée du fluide sous pression. Celui-ci refoule le bain dans le

Digitized by Google

tuyau d'ascension, car la marchandise est assez serrée par le poids du fond supérieur pour ne pas

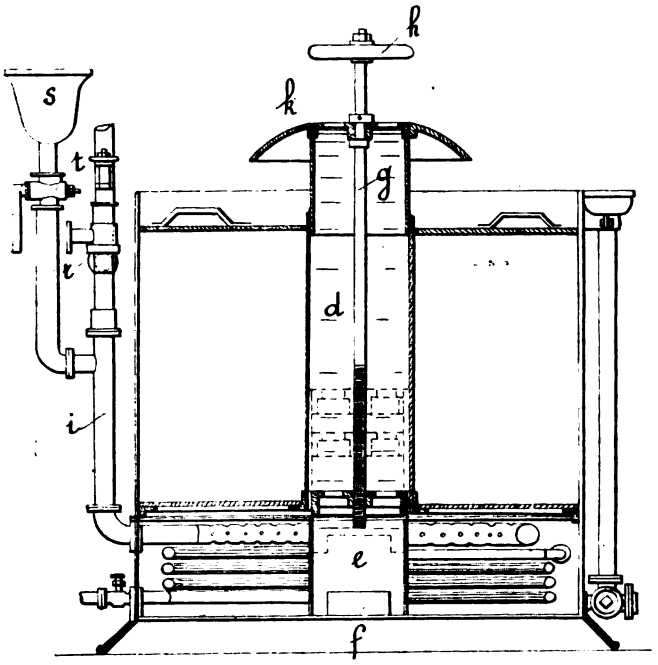


Fig. 134.

être traversée de bas en haut par le liquide sous pression. Mais quand ce dernier s'est élevé dans le tuyau, il se produit dans la cuve du bain une dépression qui permet au liquide contenu dans la marchandise, soutenu par celui qui est lancé sur cette marchandise, de descendre jusqu'à ce qu'il bouche le tuyau d'ascension.

Pour obtenir un mélange intime de la couleur et de son liquide, on dispose en un point de la conduite *i* situé entre le compresseur et l'appareil à teindre un réservoir auxiliaire de teinture S dont la couleur liquide s'écoule par le robinet *t* dans la conduite où l'air comprimé la dirige dans le bain sous forme de nombreux jets minces et avec une grande vitesse.

Perfectionnements relatifs à la mise en couleur des articles textiles et aux appareils servant à les réaliser [*Fries*] (B. F. 286601, 7 mars-10 juin 1899).

On met en couleur, amidonne, sèche et calandre en une opération continue sans manutention.

Le bain de teinture, qui a une consistance visqueuse, se prépare ainsi :

Dans 100 p. d'eau on met 10 p. d'amidon, et 1 p. 1/2 soude caustique. On mélange et chauffe sous pression, avec serpentin, jusqu'à formation d'un sirop brun. On ajoute 150 p. de ce sirop à 1 à 2 p. de un ou plusieurs colorants basiques avec de l'ac. acétique

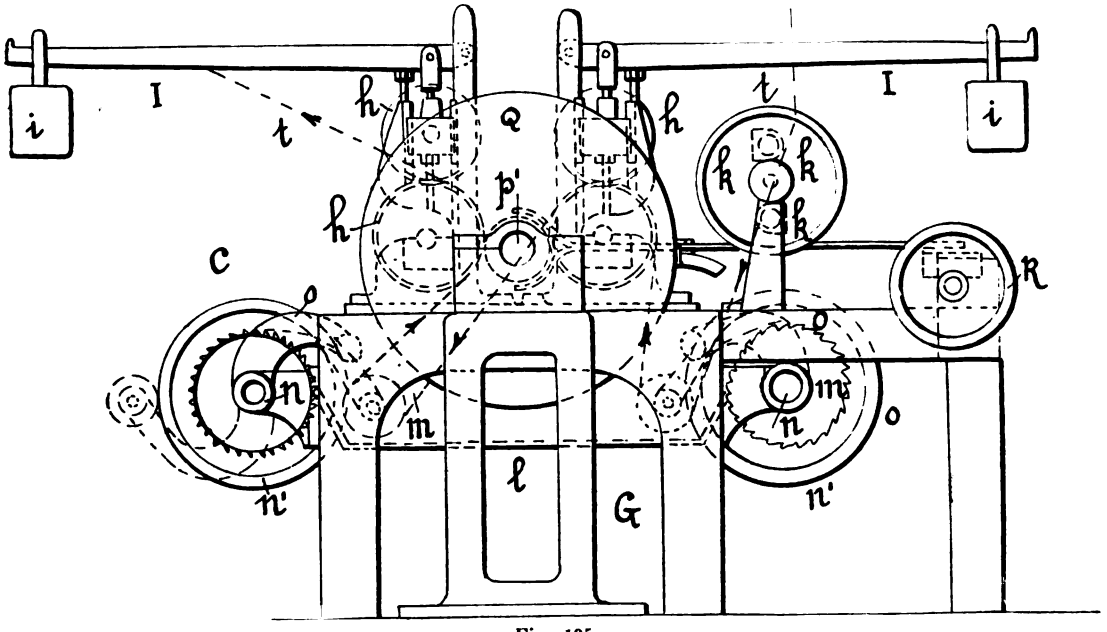


Fig. 135.

(50 p.) et de l'acétate de fer ou d'alumine, ou du chlorure de calcium (50 p.).

L'appareil employé est représenté par la figure 135. Le tissu *t* traverse le mécanisme de teinture *c* et la cuve *l* contenant le bain, et de là entre des rouleaux exprimeurs, puis il est séché et calandré.

Système de teinture des matières textiles à un état quelconque de préparation [*Société anonyme de Roubaix*] (Add. du 13 mars-16 juin 1899 au B. F. 272925) (fig. 136 et 137).

Cette addition a trait à des dispositions d'appareils pour réaliser le but du brevet principal, à savoir : Circulation alternative du bain dans les deux sens et réglage, en marche, de la pression et de la vitesse du passage du bain.

a b sont 2 réservoirs dans lesquels se rend le bain

Digitized by Google

de teinture, en passant alternativement, en sens contraire, à travers *c* qui renferme les matières à teindre. Les réservoirs *a b* communiquent soit avec l'air libre, soit avec de l'air comprimé, par le distri-

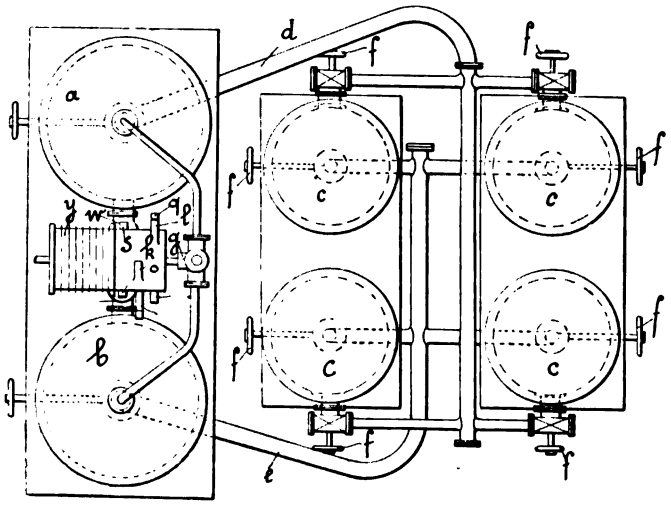


Fig. 136.

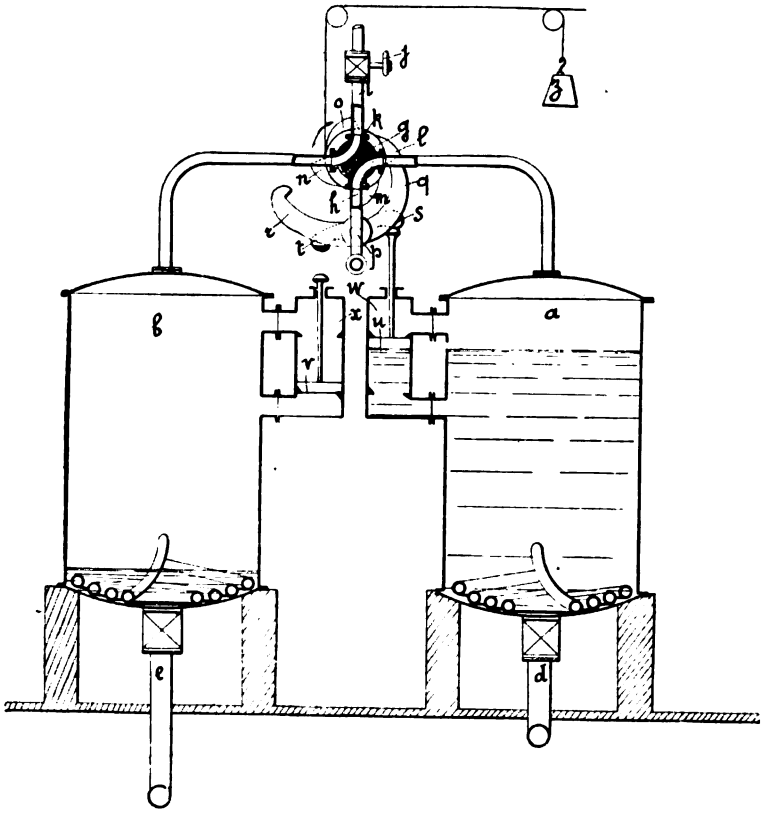


Fig. 137.

buteur *g* à 4 voies. La manœuvre de *g* est automatique et a lieu à l'aide d'un contrepoids et d'un système de bras actionnés par des pistons *vu* mis en mouvement par l'ascension du liquide dans les réservoirs. Le robinet *j* sert à régler la contre-pression.

Perfectionnements dans la teinture, le blanchissage ou les autres traitements des bobines défilées par des liquides et appareils pour faire ces opérations [*Major et Wood*] (B. F. 286327, 28 février-1er juin 1899).

Chaque bobine est montée sur une broche creuse *b* (fig. 138 et 139) tournant à l'aide des poulies à gorge *c*; au-dessus se trouve un réservoir *e* recevant le bain de teinture d'un réservoir. Au-dessous des bobines est placée une caisse amovible à l'aide des poids *n* et fermant hermétiquement. Le robinet *u*

Digitized by Google

étant fermé, on met les broches en mouvement; on fait le vide dans la chambre *l* en fermant *f*, et enfin on lance le bain, qui, attiré par le vide, se rend dans les bobines, les pénètre, grâce à la force centrifuge,

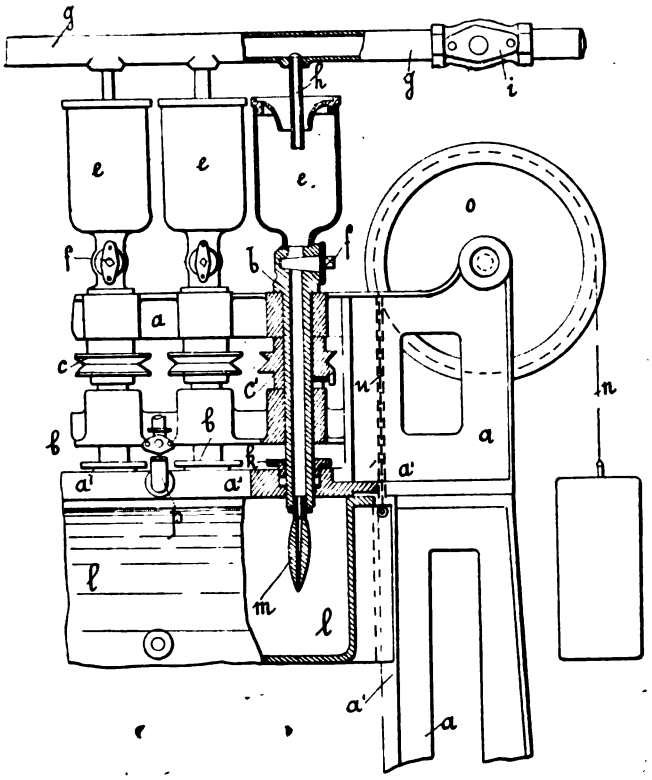


Fig. 138.

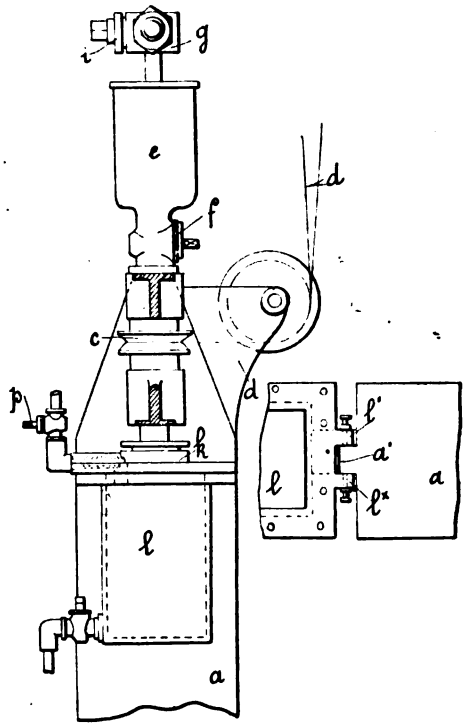


Fig. 139.

et retombe dans *l*. On lave de la même façon et sèche à l'aide d'un courant d'air chaud.

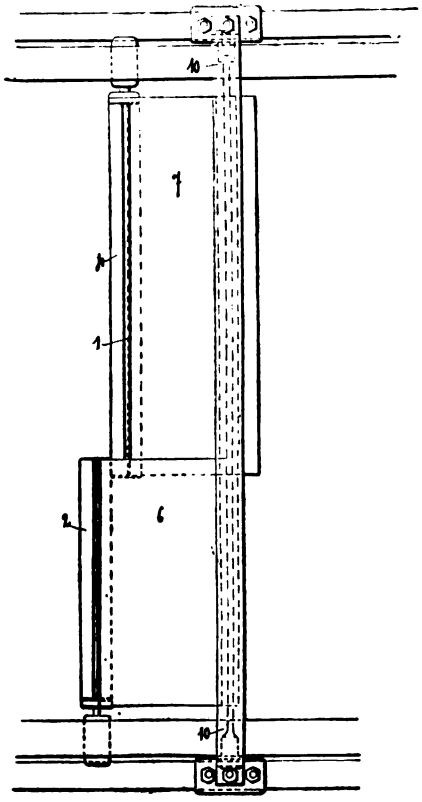


Fig. 140.

MERCERISAGE. — **Rame à merceriser avec aspiration à travers le tissu des liquides de mercerisation** [*David*] (Addit. du 21 janv.-1er mai au B. F. 276 528).

Afin d'opérer avec des tissus de largeurs différentes sans changer les racles ou les orifices d'aspiration, on les fait en deux parties glissant l'une contre l'autre. 1 et 2 (fig. 140) sont les deux moitiés coulissant l'une sur l'autre; chacune d'elles communique avec un tuyau à vide; 4 représente les fentes d'aspiration sur lesquelles glisse le tissu; 6 et 7 sont les deux moitiés de racle assujetties à un support qui peut glisser sur la traverse 10.

Pour protéger le tissu contre les courants d'air, la rame est munie latéralement et en dessous de panneaux de verre. Les inférieurs permettent en même temps de recueillir l'excès de soude.

Procédé pour donner de l'éclat aux fils et tissus de coton [*Rosenfelder*] (B. F. 285953, 11 févr.-23 mai 1899).

La matière bien bouillie ou bien mouillée est étalée à plat sur une machine pour donner aux fils une tension légère et régulière, et on l'imprègne de soude sans augmentation de tension; on neutralise, lave et sèche. Après dessiccation, la matière suspendue sans tension est étuvée pendant 40' sous une pression de vapeur.

APPRÊTS. — **Traitement nouveau des tissus légers tout coton pour doublures, en vue de leur donner des qualités nouvelles de toucher, de tenue et d'aspect** [*Sté Collangette et Jame*] (B. F. 286 136, 24 févr.-26 mai 1899).

Digitized by Google

Les tissus légers de coton obtenus sur métiers mécaniques sont apprêtés à la façon des tissus de coton et laine pour lui donner un toucher et un aspect particuliers.

Perfectionnement aux étoffes pour doublures [*Shwann*] (B. F. 286351, 28 févr.-2 juin).

L'étoffe est imprégnée d'un seul côté par un enduit de caoutchouc, nitrocellulose, celluloïd, et munie d'un certain nombre de trous qui la rendent perméable, ce qui est indispensable pour la transpiration. *a* est

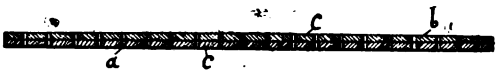


Fig. 141.

l'étoffe (fig. 141), *b* la couche d'imprégnation, *c* les pores ou trous qui traversent les deux couches.

Calandre démontable [*Solbrig*] (B. F. 286401, 1er mars-3 juin 1899).

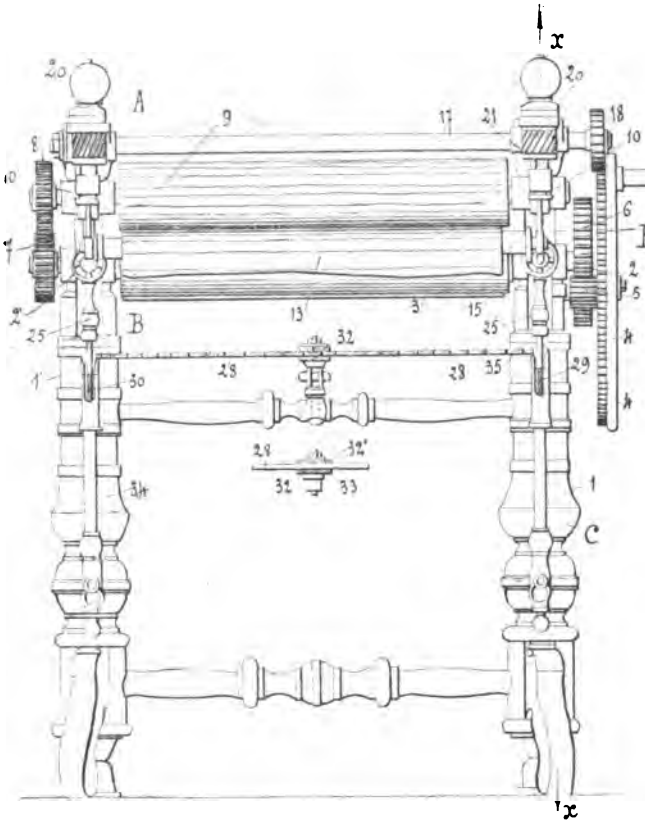


Fig. 142.

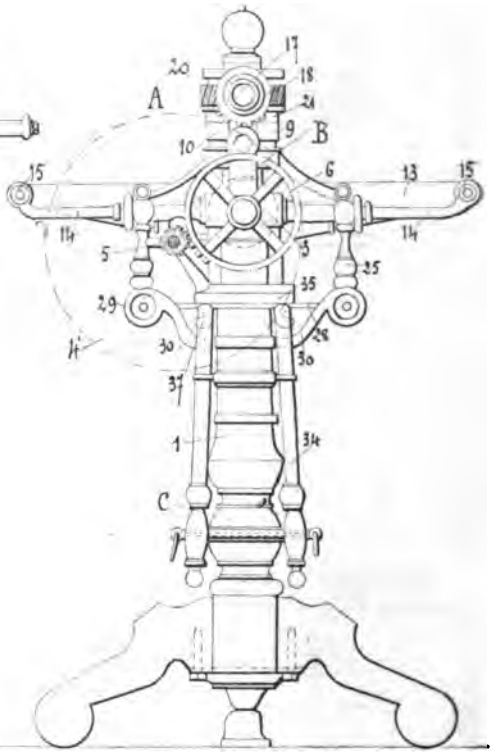


Fig. 143.

Cette calandre, dont les figures 142 et 143 représentent les vues de face et latérale, sert pour le linge. Elle se démonte en plusieurs pièces et son pied peut être utilisé pour une table.

Nouveau produit : velours à motifs ou dessins relevés et coloriés [*Voland*] (B. F. 286422, 4 mars-5 juin 1899).

On imprime sur tous tissus à poil, en une ou plusieurs couleurs, des motifs ou dessins variés, puis on couche le poil par un calandrage à froid ou à chaud. On peut procéder inversement. Les tissus ainsi préparés sont gaufrés et les motifs imprimés sont relevés soit à la main, soit mécaniquement.

Rouleaux mobiles pour supporter et dresser les tissus légers [*Bertrand et Latruffe*] (B. F. 286427, 7 mars-5 juin 1899).

Ces rouleaux sont formés par des axes fixes ou mobiles, pleins ou creux, ou pouvant coulisser les uns dans les autres pour obtenir l'écartement voulu.

Sur ces axes tournent une série de galets à côtes plus ou moins prononcés, de dimensions et formes diverses, selon les besoins, disposés en nombre convenable pour l'écartement du tissu à travailler, et entraînés par le tissu lui-même dans son passage. Par cette disposition de galets fous sur axes fixes ou mobiles, nous obtenons un dressage parfait des fils de chaîne et de trame, surtout pour les articles mousselines brillantes ponge, légers, gazes, etc.

Ces axes, munis de leurs galets, sont disposés en séries de deux, trois, quatre, cinq, etc., sur des supports placés près du cylindre sécheur, ou à tout autre endroit, principalement pendant que le tissu est tenu en large par un pinçage quelconque, par une surface convexe, droite, verticale ou horizontale.

Nouveau système d'apprêt de tissus de toutes sortes pour sacs à engrais, produits chimiques et autres [*Grouchy*] (B. F. 276137, add. du 21 mars-28 juin 1899).

On prépare un empois de 35 p. d'amidon ou dextrine dans 100 p. d'eau ; et, d'un autre côté, on fait chauffer 5 p. d'huile de lin avec 0 p. 5 colophane et 0 p. 5 térébenthine ; on mélange les deux et fait cuire quelque temps. On laisse tomber la température à 55° et on immerge les tissus dans l'apprêt.

Digitized by Google

Divers perfectionnements aux pinces servant à fixer les lisières des tissus dans les métiers d'apprêteurs [*Milard*] (B. F. 286392, 2 mars-3 juin 1899).

Dans le modèle dessiné (figure 144), la bande proprement dite BB, qui est en bois, porte une série de pinces PP, en bois également, pouvant osciller dans leurs charnières *ch*, *ch*. Chaque pince P porte un levier à came *l* mobile autour de son axe *o*, et dont la course est limitée par les taquets *tt*.

La bande B a sur toute sa longueur une petite barre de fer plat *b* roulant sur les galets *g* et portant une série de butées *bt* sur lesquelles s'appuient les extrémités des leviers *l* pendant la

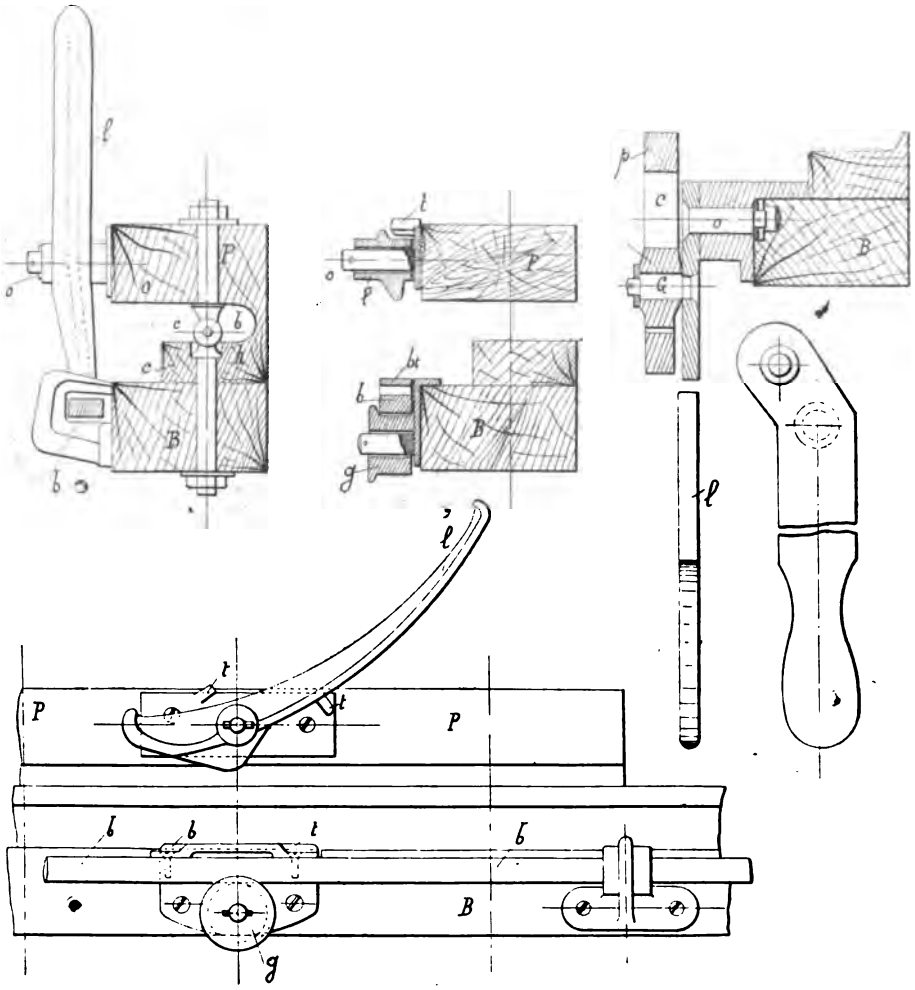


Fig. 144.

fermeture des pinces. Cette barre, qui est fixe pendant le pinçage, reçoit au moment de l'ouverture simultanée des pinces un mouvement de translation qui fait osciller tous les leviers dans le sens qui produit l'ouverture des pinces. Le mouvement de ces leviers est aidé et complété par la pesanteur qui produit en même temps l'ouverture de la pince proprement dite.

Rame sans fin à tambour [*Bertrand et Latruffe*] (B. F. 286426, 7 mars-5 juin 1899) (fig. 145 à 147).

Fonctionnement de la rame. — Le tissu placé sur un rouleau est mis sur le cylindre sécheur, et à l'aide de la manivelle F on dispose l'appareil de façon à pincer la tête de pièce, puis ensuite on fait tirer à demande.

En tournant, le chemin de guidage fixé aux galets D, de retenue, repousse les galets *g* des pinces, de façon à avoir la tirée complète; dans ce mouvement, la mâchoire *m*, qui était ouverte, vient, à l'aide d'une touche disposée convenablement, tomber sur le tissu placé sur la plaque taillée *p'* emprisonnant le support *S*. Lorsque le chemin de guidage s'écarte, il attire le galet *g* et, par suite, la barrette et le support *S'*, qui vient par sa goupille serrer sur le dos de la mâchoire *m*.

Le mouvement se continuant sur le chemin droit le plus écarté, tout ce qui constitue l'ensemble de la mâchoire est encore attiré et la goupille force davantage en serrant la mâchoire, et le tissu est tendu.

Sur le dessin, la pince est figurée en haut fermée et tirée, et au bas ouverte. Le tissu est donc tenu tiré dans toute sa largeur sur une grande partie du cylindre sécheur, puis les pinces tombent en le laissant libre et sec sur un enrouleur.

La pince automatique B est formée par une barrette *b* portant à une extrémité un galet *g* et de l'autre une plaque *p*, avec support à goupille *S*; cette barrette passe dans un encaissement *e* rivé sur une plaque taillée *p'* — l'encaissement *e* porte une mâchoire articulée *m* dans laquelle est prise

Digitized by Google

Fig. 145.

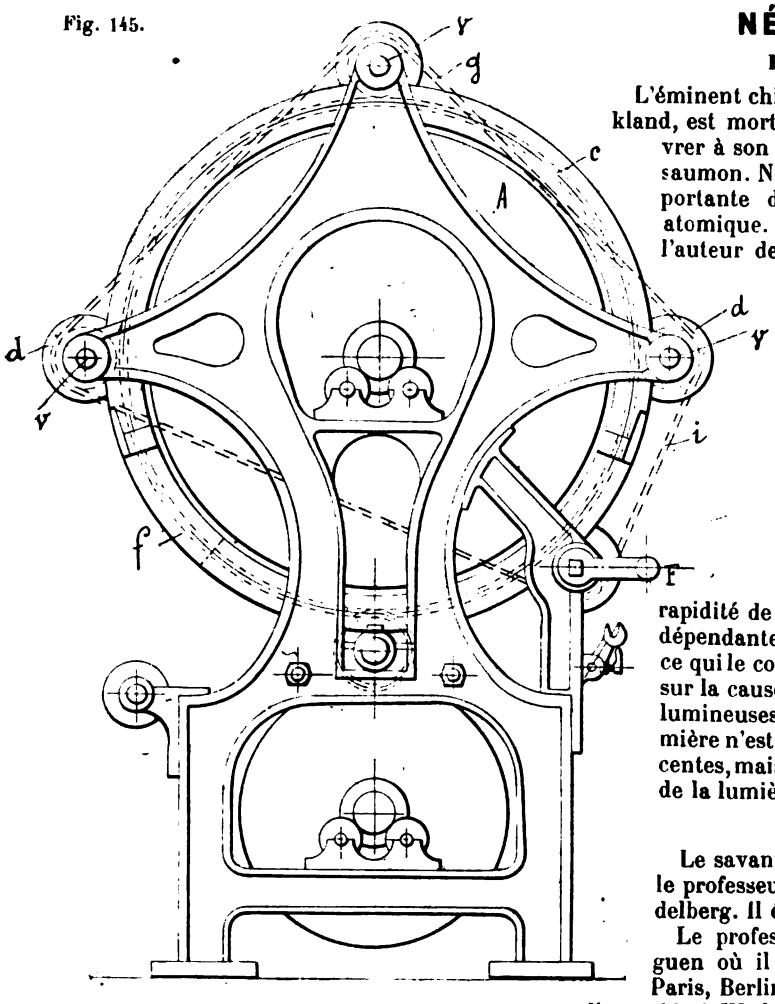


Fig. 146.

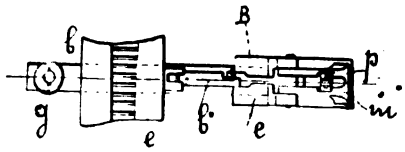
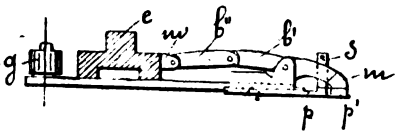


Fig. 147.



une biellette b' réunie par un axe à une autre biellette b'' articulant dans une pièce à mortaise m' fixée à l'engrenage F.

ÉCHOS ET NOUVELLES

Nous apprenons avec grand plaisir la nomination de notre éminent collaborateur, M. le professeur Haller, à la chaire de chimie organique de la Sorbonne, laissée vacante par la mort du regretté Friedel. On ne pouvait faire un meilleur choix.

M. Haller avait su, par une énergie et une volonté peu commune, créer à Nancy un centre d'études chimiques très important dont nous avons souvent parlé. Ce sera pour cette ville une grande perte. Heureusement que l'œuvre de l'Institut chimique de Nancy repose sur de solides bases et que les excellents élèves laissés par M. Haller sauront continuer et développer l'œuvre si intéressante de leur sympathique maître.

L. L.

NÉCROLOGIE

FRANKLAND

L'éminent chimiste anglais, sir Edward Frankland, est mort en Norvège, où il était allé se livrer à son passe-temps favori : la pêche au saumon. Né en 1825, il avait eu une part importante dans la formation de la théorie atomique. Dans la chimie appliquée, il est l'auteur de diverses inventions pratiques. En 1851, il devint professeur de chimie à Owens college, à Manchester, et en 1855, à l'École des mines à Londres. C'est lui qui fit toutes les analyses d'eau qui ont mené à la transformation du service des eaux à Londres et fait décroître dans des proportions considérables la mortalité de la métropole.

Sir Edward Frankland fit, en collaboration avec Tyndall, des expériences pour savoir si la rapidité de la combustion des corps est indépendante de la densité de l'atmosphère, ce qui le conduisit à de nouvelles recherches sur la cause de la lumière dans les flammes lumineuses, qui démontrèrent que la lumière n'est pas due à des parcelles incandescentes, mais que le gaz et les vapeurs émettent de la lumière en proportion de leur densité.

BUNSEN

Le savant physicien et chimiste allemand, le professeur Bunsen, vient de mourir à Heidelberg. Il était âgé de 88 ans.

Le professeur Bunsen était né à Gœttinguen où il fit ses études qu'il compléta à Paris, Berlin et Vienne.

Il succéda à Wœhler comme professeur de chimie à l'Institut de Cassel; puis il fut nommé à Breslau et, depuis 1852, il professait à Heidelberg.

Il est l'auteur de travaux nombreux et considérables sur les applications de l'électricité à la chimie, sur la combustion du gaz, qui lui fit trouver le bec brûleur dit « Bunsen », les poids spécifiques, etc. Il est l'inventeur de la pile qui porte son nom. C'est lui qui dota, avec Kirkoff, la science de cette admirable méthode d'analyse : la spectroscopie.

CORRESPONDANCE

Monsieur Léon Lefèvre, Paris.

Nous relevons, dans votre discussion sur nos bleus diphène B et R, trois inexactitudes que nous désirerions vous signaler. Vous remarquez, au début, que le bleu diphène R est dans le commerce depuis 1893, tandis que nous avons abandonné, depuis 2 ans déjà, la fabrication de ce produit. Nos nouveaux bleus diphène B et R, récemment brevetés, sont des dérivés de la safranine, qui n'ont de commun avec le colorant de 1893 que la désignation. C'est sans doute cette homonymie qui a provoqué la confusion.

Plus loin, votre article dit que le diphène finit par altérer sa nuance s'il est soumis à un vaporisage prolongé ou à haute pression. Ce fait est en contradiction avec nos expériences et avec les résultats obtenus par nos clients.

Enfin, nous attirons votre attention sur la composition que vous indiquez pour l'épaississant, qui n'est pas conforme à celle que nous indiquons.

Actien-Gesellschaft fur Anilin-Fabrikation.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

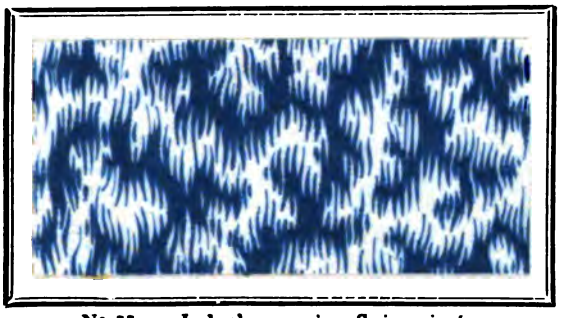
N° 33 Tome III. 1er Septembre 1899.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XI.

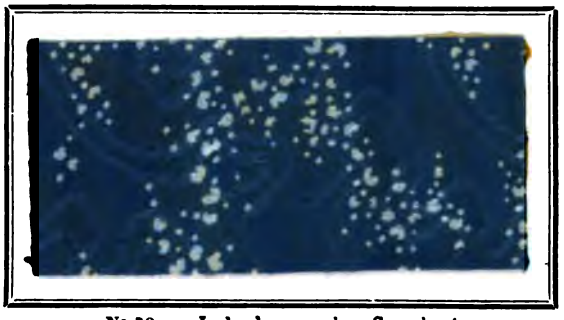
N° 75. — **Bleu immédiat** rongé.

N° 76. — **Bleu immédiat** rongé.

(*Cassella* et *Manufacture Lyonnaise.*)

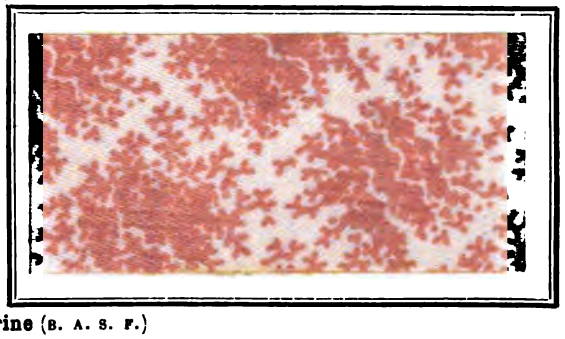


N° 77. — **Indochromogène S.** imprimé.



N° 78. — **Indochromogène S.** enlevé.

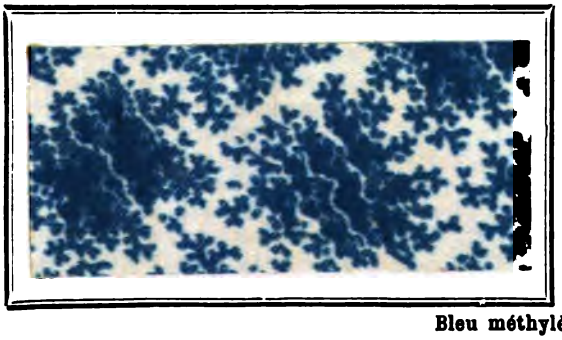
(*Fab. prod. chim. c. d. Sandoz.*)

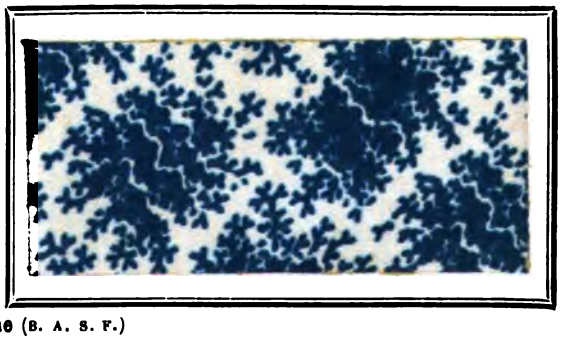


Saumon d'Alizarine (B. A. S. F.)

N° 79. — Imprimé avec la gomme arabique.

N° 80. — Imprimé avec la gomme vierge végétale.





Bleu méthylène (B. A. S. F.)

N° 81. — Imprimé avec la gomme arabique.

N° 82. — Imprimé avec la gomme vierge végétale.

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année — N° 34. — Tome III — 1er octobre 1899

SUR LA CONDENSATION DU TANNIN AVEC LA PHÉNYLHYDRAZINE

Par M. A. PELLIZZA.

A l'époque où Böttinger (1) publia les lignes suivantes : « Dans l'ébullition du tannin commercial le plus pur avec le réactif de E. Fischer (chlorhydrate de phénylhydrazine et acétate de soude), il y a formation d'une coloration jaune intense, suivie, après quelque temps, de la séparation d'une masse brune jaunâtre compacte » — la réaction de A. Baeyer et E. Kochendoerfer (2) (savoir la formation des diphénylhydrazophénols au moyen de la phloroglucine) n'était pas encore connue (ceci explique sa conclusion) — « sans doute ce produit coloré provient d'une impureté du tannin » — d'autant plus que l'acide α-digallique de Schiff, obtenu du sel de plomb pur, se comportait différemment, ne donnant aucun produit coloré, et que d'autre part on ne doutait pas de l'identité de ces deux acides.

Plus tard (3), en revenant sur la même réaction, dans le but d'étendre à l'acide tannique la synthèse des hydrazides que E. Fischer et J. Passmore avaient étudiée pour les acides gallique, benzoïque, etc., il obtient encore du produit coloré à côté du composé qu'il décrit comme l'hydrazide cherchée, mais il n'attache aucune importance à ce produit accessoire.

La non-identité du tannin et de l'acide α-digallique étant démontrée par les derniers travaux de M. P. Walden, il a paru intéressant de reprendre l'étude du produit coloré et de ses réactions tinctoriales.

Si l'on traite 10 p. de tannin commercial le plus pur par 5 p. et demi d'acétate de phénylhydrazine dissous dans 15 p. d'acide acétique à 50 %, et que l'on porte à l'ébullition pendant environ une heure, on obtient une liqueur très colorée.

Cette liqueur, versée dans l'eau froide, donne un précipité rouge-brique se transformant rapidement en une masse goudronneuse.

(1) A. 247, p. 129.
(2) B. 22, p. 2189.
(3) A. 256, p. 341.

Lavée à l'eau froide, puis dissoute dans l'alcool, cette masse se reprécipite par l'éther à l'état de poudre. La présence d'un déshydratant, par exemple le chlorure de zinc, facilite sensiblement la réaction.

Le nouveau corps est soluble dans l'acide acétique, le chloroforme, l'acétone, très peu dans l'éther, l'eau à chaud, le toluol, etc. Il se dissout dans le carbonate de soude avec une coloration brune. Ses propriétés sont celles d'un azo : sa solution réduite donne, avec les sels de fer, un précipité analogue à celui obtenu par le tannin.

Baeyer et Kochendoerfer avaient réussi à isoler l'hydrazo pour l'oxyder après coup ; ici, au contraire, l'oxydation paraît se faire pendant la condensation, sans doute sous l'influence de l'oxygène de l'air.

La réaction pourrait donc se représenter par l'équation suivante :

$$C^{14}H^{10}O^{9} + 2C^{6}H^{5}.NH.NH^{2} = C^{14}H^{8}O^{7}(C^{6}H^{5}N^{2})^{2} + 2H^{2}O + 2H^{2}$$

d'après les résultats donnés par une détermination d'azote :

N calculé pour $C^{10}H^{8}O^{7}(C^{6}H^{5}N^{2})^{2}$	Trouvé.
9,96 %	9,29 %

Sans vouloir m'étendre sur la théorie de la réaction, mon but n'est ici que de noter l'application que pourraient trouver dans la teinture ou l'impression les composés dus à cette condensation.

Le produit décrit plus haut mis en suspension dans l'eau acidulée par l'acide acétique, tire en effet sur les mordants suivants en couleur brique et mode.

Fe, Al, Sn, Bi, Th, Tl, Y, Zr.

La résistance de ces laques à la lumière, au savon ainsi qu'aux acides, est assez satisfaisante.

Nous avons aussi essayé directement sur fibre cette réaction, qui nous a donné les mêmes

Digitized by Google

résultats. A cet effet, nous avons imprimé sur tissu un mélange de tannin et d'acétate de phénylhydrazine ou d'hydrazinsulfonate de soude ($C^6H^5NH.NHSO^3Na$) et d'acide oxalique, et nous avons développé la couleur au vaporisage.

Si les nuances mode obtenues jusqu'ici ne paraissent que peu remarquables, nul doute que l'introduction dans l'hydrazine d'un chromophore puissant, tel que le groupe nitro, ne nous conduise à des corps dont le pouvoir colorant soit plus satisfaisant.

École de chimie de Mulhouse, Juillet 1899.

SUR LA PRÉPARATION EN TANNIN DES FONDS TEINTS EN COULEURS DIRECTES DEVANT ÊTRE RONGÉS EN COULEURS

Par M. Ed. JUSTIN-MUELLER.

De différents côtés on a parlé ces temps derniers d'une soi-disant innovation dans l'impression des rongeants colorés sur fonds teints en couleurs directes (diamine et autres). Cette innovation consiste à imprégner le tissu après teinture avec une solution de tannin, de fixer ou non avec un sel d'antimoine, de sécher et d'imprimer un rongeant stanneux additionné d'un colorant basique. Il est vrai que les formules de rongeants colorés données jusqu'ici contenaient tous du tannin et qu'*à priori* on pourrait admettre l'élimination du tannin de la pâte d'impression comme une chose nouvelle. Mais il ne faut pas perdre de vue que beaucoup de procédés sont employés, ou connus, dans l'industrie ou du moins dans certaines usines, sans être connus d'une façon générale et sans avoir été l'objet d'une publication. Et cela, soit qu'on cherche à les exploiter dans un milieu restreint, soit qu'on ne les juge pas suffisamment intéressants, pour les porter à la publicité. Or le procédé en question est précisément dans le dernier cas. L'auteur de la présente note a employé le procédé en question en grand pour un certain article à fond noir et en a fait une étude approfondie. L'idée de préparer les tissus avant l'impression en tannin et émétique n'est pas nouvelle, car au début de l'emploi des couleurs basiques dans l'impression on a recommandé de préparer en tannin et émétique et d'imprimer les couleurs basiques simplement épaissies. Mais ce procédé n'a jamais eu de grandes applications industrielles, vu les inconvénients qu'il présente et que nous verrons plus loin.

La préparation des rongeants couleurs à l'étain avec addition de tannin est assez délicate, parce qu'il se forme toujours plus ou moins de tannate d'étain, qui, après le vaporisage, se trouve déposé superficiellement sur la fibre et qui se détache au lavage en entraînant plus ou moins de matière colorante. Ce détachement de matière colorante précipitée superficiellement sur la fibre affaiblit l'intensité de l'enlevage coloré et, ce qui est souvent plus grave, ternit le fond, si on ne dispose pas d'un bon lavage. Il est évident que partout, là où ces inconvénients, et principalement le dernier, se présentaient, on cherchait à les éviter. La première dée à cet effet est naturellement l'élimination du tannin de la couleur d'impression et la préparation du tissu en tannin est alors tout indiquée. Quand il s'agit de fonds foncés, bruns ou modes, cette préparation ne présente, quant à la nuance du fond, pas de difficultés, mais les autres teintes sont ternies et sont par conséquent moins belles et moins vives que sans cette préparation. Puis, lorsqu'on a, à côté des enlevages colorés, comme c'est souvent le cas, des enlevages blancs, le fond de tannin empêche d'obtenir un blanc passable. En outre, pendant le lavage, après vaporisage, le peu de colorant qui se détache des parties imprimées teintes, s'il n'est pas immédiatement éliminé par un fort lavage, se fond, et ceci encore bien plus que précédemment, car le colorant qui ne se détache pas sous forme de laque monte avidement sur le fond tanné. Ces mêmes inconvénients, ou plutôt l'impossibilité d'obtenir des blancs, a fait échouer le procédé primitif, duquel nous avons parlé plus haut et qui devait servir à l'impression des colorants basiques. Comme déjà cité, j'ai employé le procédé qui nous occupe pour faire des enlevages colorés sur fonds noirs, teints avec noir oxydiamine A ; après teinture, j'ai foulardé en solution tannin 10 à 20 $^0/_{00}$, puis, selon le cas, imprimé les rongeants colorés, ou fixé préalablement en sel d'antimoine, ou encore ajouté à la pâte d'impression un sel d'antimoine et du chlorure de sodium. Quand il ne s'agit que d'enlevages colorés, la préparation en tannin est pour ce cas très avantageuse, car elle augmente l'intensité du noir. Pour éviter l'opération du passage en tannin, j'ai essayé d'ajouter ce dernier au bain de teinture : la chose peut pour certains cas se faire en neutralisant ou en rendant le tannin légèrement alcalin. J'ajoute au bain de teinture, en teignant au jigger ou au foulard, 2 à 4 $^0/_0$ du poids du tissu de tannin ou une quantité équivalente d'extrait de sumac, préalablement rendu légèrement alcalin avec de la soude caustique. Après teinture, on exprime le tissu sans rincer, et, selon le cas, on sèche, ou on passe en sel d'antimoine, on rince et on sèche. De cette façon, le tannin monte bien sur les tissus pendant la teinture et les bains se comportent normalement et peuvent resservir. Mais les inconvénients signalés, nuances plus ternes et autres, sont les mêmes qu'en préparant en tannin après teinture.

Digitized by Google

L'ÉCOLE DE CHIMIE DE MULHOUSE

Par M. E. NŒLTING.

Mulhouse est certainement une des premières villes qui aient fondé un enseignement chimique, non seulement par des cours, mais par la pratique du laboratoire. En 1821, MM. Nicolas Kœchlin frères, André Kœchlin et Dollfus fondèrent, au Collège de Mulhouse (établi en 1813) un cours de dessin et un cours de chimie. Ce dernier y fut continué, dans un petit laboratoire, jusqu'en 1855, peu après l'ouverture de l'École professionnelle et de l'École des sciences appliquées. Le Dr Achille Pénot y professa durant cette longue période et eut le mérite d'initier aux principes de la science un grand nombre de ces chimistes coloristes qui firent la réputation et la fortune de la ville. Après le transfert du laboratoire à l'École professionnelle en 1855, l'enseignement de la chimie passa aux mains de Paul Schützenberger, mort récemment à Paris professeur au Collège de France, directeur de l'École municipale de chimie et de physique et membre de l'Institut. C'est pendant les dix années de son séjour à Mulhouse que ce savant éminent accomplit ses premières études sur les matières colorantes naturelles, publiées en grande partie dans les Bulletins de la Société industrielle, ses recherches remarquables sur la substitution des métaux par les éléments électro-négatifs, ainsi que bien d'autres travaux qui ont fondé sa grande réputation. C'est à l'École de Mulhouse aussi qu'il composa son classique *Traité des matières colorantes*. Le successeur de Schützenberger fut M. Rosenstiehl, qui, comme son prédécesseur, contribua à répandre la réputation de l'École de Mulhouse bien au delà des frontières de la France.

A partir de l'année scolaire 1866-1867, l'École pratique de chimie devient l'École supérieure, indépendante, mais rattachée, comme annexe, à l'École supérieure des sciences appliquées.

L'enseignement, d'élémentaire qu'il était jusque-là, y prend l'ampleur et le développement des cours des Facultés des sciences. Outre le cours public de chimie générale et celui de physique, les élèves suivent des cours spéciaux de chimie analytique et de chimie industrielle.

Le temps qui n'est pas occupé par les cours est consacré entièrement aux travaux pratiques.

La durée de l'enseignement comprend deux années, au bout desquelles il est délivré un certificat d'études aux élèves ayant passé avec succès les épreuves finales.

Pendant la première année, les élèves apprennent l'analyse qualitative et quantitative et préparent des produits chimiques variés; la deuxième année est employée à former de bons coloristes. Étude des fibres textiles, des matières colorantes, blanchiment, teinture, impression des étoffes et apprêts, tel était le programme de cette année.

En dehors des élèves réguliers, le laboratoire admettait encore des manipulateurs libres, généralement des jeunes gens d'une instruction déjà avancée, qui, sous la direction des professeurs, pouvaient se livrer à des recherches personnelles.

M. Rosenstiehl, ayant quitté l'enseignement pour l'industrie, fut remplacé par M. Perrey en 1868.

De 1866 à 1870, il y avait en moyenne une vingtaine d'élèves et de manipulateurs.

Après la suppression de l'École supérieure de sciences appliquées à la suite de l'annexion de Mulhouse à l'Allemagne, l'École de chimie, que les industriels de Mulhouse, qui en comprenaient bien la haute utilité, ne voulaient pas laisser tomber, fut constituée comme établissement indépendant sous le nom d'École municipale de chimie industrielle. Le nombre d'élèves dans les premières années après l'annexion avait beaucoup diminué (en 1872-1873, il n'y en avait que 7, en 1873-1874, 12 et 2 manipulateurs); aussi le budget ne put être équilibré qu'à l'aide de subsides offerts généreusement par les industriels de la région. Bientôt pourtant, grâce au dévouement et au zèle sans bornes du directeur, M. Goppelsrœder (nommé en 1872, après le départ de M. Perrey), l'École reprit son ancienne prospérité, et en 1879-1880 elle ne comptait pas moins de 30 élèves et manipulateurs.

Par suite de l'augmentation du nombre des élèves, les anciens locaux à l'École professionnelle étaient devenus insuffisants. Aussi la Société industrielle, toujours soucieuse de l'intérêt général et du développement de l'instruction, songea-t-elle à construire un établissement spécial, tout à fait à la hauteur des exigences de la science moderne.

Comment se procurer les fonds considérables nécessaires à l'achèvement de cette œuvre? La Ville ne pouvait les fournir. On songea donc, comme si souvent à Mulhouse, à s'adresser à l'initiative privée des citoyens toujours prêts à seconder toutes les institutions utiles.

L'espoir de la Société ne fut pas trompé. Une souscription faite parmi les industriels et les amis des sciences, tant à Mulhouse qu'au dehors, fournit les sommes nécessaires et la construction du nouveau bâtiment put être commencée, dès 1878, sur un terrain cédé gratuitement par la Ville. Une commission de 7 membres, nommée par la Société industrielle, s'occupa, de concert avec le directeur, M. Goppelsrœder, de l'organisation du nouveau laboratoire.

La construction fut exécutée sous la direction de M. Sauvestre, de Paris, et de M. Mossmann, architecte ingénieur de Mulhouse, et poussée si activement que le nouveau laboratoire put être inauguré en octobre 1879.

Dans la séance du 26 novembre 1879, M. Auguste Lalance rendit compte à la Société industrielle, au nom de la commission d'initiative, des résultats obtenus.

Le montant de la souscription s'était élevé à un peu plus de 120 000 fr.; les frais de construction et d'aménagement de l'École se sont montés à environ 150 000 fr. (1); le déficit de 25 000 fr. a été couvert par la Société industrielle au moyen des arrérages de la fondation Hæffely.

La nouvelle École de chimie est située sur le quai du Fossé, une des plus belles rues de la ville. Elle comprenait en 1880 un grand laboratoire de 38 places, un autre plus petit de 10 places, deux

(1) Dans cette somme ne sont pas compris 15 000 fr., coût du voûtage du Wolkenbach, qui ont été payés par la Ville.

Digitized by Google

salles de cours, laboratoires particuliers et cabinet du directeur et des professeurs, bibliothèque, salles de collections, cabinet de physique, magasins de verrerie et de drogues, diverses pièces consacrées à des travaux spéciaux. Une grande salle est affectée uniquement aux essais de teinture et d'impression et contient tout le matériel que comporte ce genre de travaux: machines à imprimer, foulard, calandre, machine à apprêter, cuves de teinture, cuisine à couleurs, vaporisage, etc., etc. La surface totale utilisée est de 1 113 mètres carrés, tandis qu'à l'ancienne École elle n'était que de 536.

Une grande cour qui se trouve derrière l'École était réservée en vue d'agrandissements ultérieurs.

On avait formé primitivement le projet d'établir un bâtiment spécial pour la teinture et l'impression, et de faire de la grande salle du laboratoire un amphithéâtre destiné aux cours et conférences publiques, mais on a dû abandonner cette idée, faute de ressources suffisantes. Comme nous le verrons plus loin, le laboratoire de teinture et d'impression a été construit en 1893.

Les collections d'appareils et de produits chimiques, de matières colorantes et autres produits industriels, ainsi que d'échantillons teints et imprimés, sont très complètes. Elles sont dues en grande partie à la libéralité des industriels, tant de l'Alsace que du dehors.

L'École possède un cabinet de physique spécial; en outre, la Société industrielle met gracieusement à sa disposition les nombreux et beaux appareils provenant du legs Dollfus-Ausset.

La bibliothèque de l'École contient un grand nombre de publications périodiques et d'ouvrages scientifiques français, allemands et anglais, qui peuvent toujours être consultés par les élèves.

En 1880, après l'inauguration du nouveau bâtiment, M. le professeur Goppelsrœder, qui depuis 1872 avait dirigé l'Ecole avec autant de sagacité que de zèle et de dévouement, résigna ses fonctions de directeur, pour pouvoir se consacrer entièrement à ses travaux scientifiques. Il a été remplacé par l'auteur de cette note, qui se trouve à la tête de l'Ecole depuis ce moment.

A l'époque de l'ouverture du nouveau laboratoire, l'École comptait 29 élèves; depuis ce moment, ce chiffre s'est rapidement accru. Dès 1882, les 48 places de travail ont été presque constamment occupées en entier, soit par des élèves réguliers, soit par des manipulateurs libres, et bien des fois des demandes ont dû être repoussées ou ajournées, faute de place.

Jusqu'en 1887, les cours de l'Ecole comprenaient deux années, la première consacrée à la chimie minérale, la seconde à la chimie organique et tinctoriale. Aux cours de chimie ont été adjoints dès 1878 des cours de physique, et depuis 1886 un cours de physique et de mécanique industrielle, professé par M. Walther-Meunier.

En présence du développement énorme qu'a pris la chimie dans ces dernières années, la durée des études était devenue insuffisante; c'est pourquoi le programme a compris depuis 1888 une troisième année.

Voici le plan des cours et des travaux pratiques, tel qu'il existait à cette époque.

Première année.

Chimie minérale, 6 heures par semaine (M. Nœlting) comprenant, en dehors des généralités, les applications de cette partie de la science à l'industrie.

Pendant le semestre d'été, il est fait un cours sur la première partie de la chimie organique, la *série grasse*, 4 heures par semaine, par M. Wild.

Physique, 4 heures par semaine (M. Wild). — Mécanique, Hydrostatique. Aérostatique. Chaleur. Première partie de l'optique.

Un cours complet de *chimie analytique*, analyse qualitative et quantitative, est professé par M. Wild. Ce cours tient le pas avec les travaux pratiques, exécutés par les élèves au laboratoire.

Au laboratoire, les élèves font des préparations de chimie minérale, des analyses qualitatives et quantitatives, tant par pesée que par volumétrie.

Deuxième année.

Chimie des combinaisons aromatiques, 4 heures par semaine (M. Nœlting). — Comme dans le cours de chimie générale, il est tenu compte des applications industrielles, qui deviennent de jour en jour plus importantes.

Physique, 3 heures par semaine (M. Wild). — Optique, deuxième partie. Électricité et magnétisme.

Ici, de même qu'en première année, le cours s'attache surtout aux parties importantes au point de vue de la chimie.

Chimie analytique, 1 heure par semaine (M. Wild). Étude spéciale des méthodes de l'analyse industrielle.

Physique et mécanique industrielles, 2 heures par semaine (M. Walther-Meunier). — Ce cours comprend l'étude des combustibles, des foyers, des générateurs à vapeur, des machines à vapeur et à gaz, des pompes, des ventilateurs, enfin de toutes les machines employées dans le blanchiment, la teinture, l'impression et les apprêts.

Au laboratoire, les élèves continuent l'analyse quantitative et s'occupent d'analyses industrielles. Ils s'initient ensuite à la préparation de produits organiques et des matières colorantes.

Troisième année.

Chimie tinctoriale, 4 heures par semaine (M. Nœlting). — Ce cours comprend l'étude des fibres textiles, du blanchiment, des principes généraux de la teinture et de l'impression, des matières colorantes tant artificielles que naturelles et de leur application sur les fibres, dans les diverses conditions.

Au laboratoire, les élèves s'occupent de préparations plus difficiles, d'analyses industrielles, d'essais de préparation de matières colorantes, de teinture et d'impression, et quelques-uns des plus avancés font des recherches originales, sous la direction des professeurs.

La situation de l'École dans un centre éminemment industriel, et le concours du conseil de perfectionnement et du comité de chimie de la Société industrielle, permettent aux professeurs de maintenir les cours toujours au niveau des progrès industriels les plus récents.

En dehors des élèves réguliers, l'École admet des manipulateurs libres, qui peuvent travailler au laboratoire et suivre les cours de leur choix. Ce sont en général des chimistes déjà avancés, ayant fait des études de chimie générale à d'autres Ecoles, et qui viennent à Mulhouse pour s'occuper plus particulièrement de l'étude des matières colorantes et de leurs applications, ou se livrer à des recherches scientifiques originales.

Les jeunes gens voulant entrer à l'École comme élèves réguliers doivent présenter des certificats

Digitized by Google

constatant qu'ils possèdent les connaissances nécessaires pour pouvoir suivre les cours avec profit (baccalauréat ès sciences ou moderne, maturité d'un gymnase ou d'une école réale, etc.). Ceux qui ne possèdent pas ces titres sont soumis à un examen d'admission.

Le travail et les progrès des élèves sont contrôlés par des répétitions pendant la durée du semestre, et par des examens semestriels et de fin d'année, qui se passent devant le conseil de surveillance. Pour être promu d'une année à l'autre, l'élève doit avoir une moyenne suffisante. A ceux qui ont terminé la troisième année avec succès, il est délivré un *diplôme*. Les notes obtenues pendant l'année entière comptent aussi bien pour les examens de passage que pour le diplôme. Les manipulateurs libres ne prennent point part aux examens.

L'École est une institution municipale ; les professeurs sont nommés par le maire, d'accord avec le président de la Société industrielle et confirmés par le gouvernement; elle est placée sous le haut patronage de ladite Société, qui lui prête son appui moral et lui consacre une somme annuelle de 4500 francs, provenant de la fondation Hæffely.

Le personnel enseignant se composait, jusqu'en 1890, d'un directeur, professeur de chimie, M. Nœlting; d'un professeur de physique et de chimie analytique, M. Wild ; d'un professeur de physique et mécanique industrielles, M. Walther-Meunier, et de deux assistants.

En 1890, on y a encore ajouté un cours de minéralogie et de cristallographie professé par M. Beckenkamp. Les travaux pratiques s'exécutent sous la direction des professeurs et des assistants. Le service du laboratoire est assuré par un surveillant du matériel et quelques domestiques.

Les études de l'Ecole sont dirigées par un conseil de surveillance et de perfectionnement, nommé sur la proposition de la Société industrielle.

La rétribution scolaire payée par les élèves est de 800 francs par an pour les Alsaciens-Lorrains, 900 francs pour les Allemands et 1250 francs pour les étrangers.

Pour les manipulateurs, elle est de 100 francs, 112 fr. 50, 137 fr. 50 par mois, sans que toutefois on puisse s'inscrire pour moins de trois mois.

Les personnes ne travaillant pas au laboratoire sont admises aux cours en payant 25 francs par cours et par semestre. La rétribution pour le laboratoire est plus élevée qu'elle ne l'est généralement dans les laboratoires français, allemands et suisses, qui ont de fortes subventions gouvernementales; cependant, le taux paraîtra moins fort si l'on tient compte de ce que tous les appareils et les produits, à l'exception des dissolvants, sont fournis gratuitement aux élèves, qui ne payent que la casse. Dans la plupart des autres laboratoires, les étudiants sont tenus à se fournir de tout eux-mêmes, ce qui peut occasionner une dépense supplémentaire de plusieurs centaines de francs par semestre.

Les frais de l'Ecole sont couverts en partie par les rétributions des élèves et manipulateurs ; le surplus est payé par la Ville. La subvention municipale, qui était autrefois de 11 000 francs, a été portée, par suite des dépenses nécessitées par le développement de l'Ecole, à 16 000 francs. Grâce à une subvention de l'État, elle a pu être abaissée à 13 125 francs à partir de 1894.

Le nombre total des élèves et manipulateurs qui ont fréquenté l'Ecole depuis sa réouverture jusqu'en 1888 a été de 360, dont environ une centaine d'Alsaciens et à peu près 70 Français. Depuis ce temps, la proportion des Alsaciens a toujours augmenté.

A première vue, on pourrait s'étonner du nombre relativement restreint des Alsaciens, mais il faut tenir compte de ce que, parmi les Français et les Suisses, il y a un très grand nombre de jeunes gens d'origine alsacienne ou même mulhousienne.

A partir de la rentrée de 1888, les cours qui, jusqu'alors, se faisaient en français, ont dû, par ordre des autorités, être professés en allemand. Le personnel enseignant possédant cette langue, aucun changement de personne n'a été nécessité, mais la fréquentation de l'Ecole a légèrement diminué; le nombre des élèves et manipulateurs est tombé de 48 à 42. La proportion des Alsaciens et Français est restée la même, celle des Allemands a un peu augmenté, les Italiens et les Espagnols ont fait complètement défaut.

Avec l'année 1889, l'École a toutefois repris sa marche ascendante ; toutes les 48 places ont été de nouveau occupées et en 1890 on a aménagé 6 places nouvelles, ce qui permettait d'admettre au laboratoire 54 travailleurs.

Cette augmentation était pourtant insuffisante, car, dès l'année suivante, on fut obligé de refuser des élèves, faute de place, et la Société industrielle accueillit favorablement l'idée d'agrandir l'École par de nouvelles constructions.

Les bâtiments de l'École de chimie, établis par la souscription mentionnée ci-dessus, étaient propriété de la Société industrielle, tandis que le terrain appartenait à la Ville, et avait été cédé gratuitement, à titre provisoire, pour 20 ans. En 1893, la Société se rendit acquéreur de ces terrains et y construisit un nouveau bâtiment composé d'un rez-de-chaussée et d'un étage. Au rez-de-chaussée furent aménagés une vaste salle, destinée aux essais de teinture et d'impression, et un cabinet de minéralogie; au premier une salle de cours pour la physique et des laboratoires de physique et de physico-chimie. En même temps, une grande annexe fut ajoutée à l'ancien bâtiment et divers remaniements y furent effectués, de manière à en rendre les dispositions plus pratiques.

Les dépenses de construction et d'aménagement, ainsi que l'achat des appareils les plus indispensables, absorbèrent plus de 100 000 fr. Cette somme fut encore fournie par des souscriptions volontaires, auxquelles le gouvernement d'Alsace-Lorraine contribua pour 25 000 fr., par les arrérages de la fondation Hæffely et le prix Daniel Dollfus, 5 000 francs, que la Société a bien voulu décerner à l'École en 1896.

L'outillage nécessaire à l'enseignement de la physique est cependant encore loin d'être suffisant, et il faut espérer que dans l'avenir il se trouvera encore de généreux donateurs pour le compléter.

Le nombre des places de travail, par suite de ces agrandissements, atteignit 64; elles furent immédiatement occupées.

Avec le nombre toujours augmentant d'élèves, le personnel n'était plus à même de suffire à l'enseignement et il a fallu l'augmenter. En 1893, on créa une place de professeur de physique et de minéralogie, attachée complètement à l'École, dont M. Beckenkamp fut le titulaire. Après la nomination de celui-ci à l'Université de Wurtzbourg, elle fut confiée à M. Osann.

En même temps, le cours de chimie minérale fut

Digitized by Google

attribué à M. Wild, qui dirige maintenant d'une manière complète les études des élèves de première année.

En 1897, enfin, l'enseignement de la chimie organique générale fut dévolu à M. Rupe, dont le successeur depuis 1899 est M. Labhardt. Un cours de droit industriel est professé depuis 1894 par M. Dietz, avocat et secrétaire de la Chambre de commerce. Le personnel enseignant se compose maintenant du directeur, M. Nœlting, de trois professeurs, MM. Wild, Osann et Labhardt, tous occupés exclusivement à l'École et chargés aussi de la direction des laboratoires; à eux se joignent les professeurs de physique industrielle et de droit qui viennent seulement donner leurs cours à l'Ecole.

Il y a en outre trois assistants, un économe et quelques domestiques. Le tableau ci-joint donne le programme des cours pour l'année scolaire 1899-1900.

La durée réglementaire des études est toujours de trois ans, mais on recommande aux élèves de consacrer encore une quatrième année à des recherches originales au laboratoire. Depuis 1882, 40 jeunes gens ont présenté avec succès des thèses de doctorat aux Universités de Bâle, Zurich et Berne.

PLAN DES ÉTUDES POUR L'EXERCICE 1899-1900

PREMIÈRE ANNÉE.

Semestre d'hiver.

Chimie minérale	4 h. par semaine,	M.	Wild.
— analytique qualitative.	6 h.	—	M. Wild.
Physique, pesanteur, mécanique	4 h.	—	M. Wild.
Travaux de laboratoire : chimie minérale, analyse qualitative	35 h.	—	M. Wild.

Semestre d'été.

Chimie minérale	6 h. par semaine,	M.	Wild.
— analytique quantitative	2 h.	—	M. Wild.
Physique, chaleur	4 h.	—	M. Wild.
Travaux de laboratoire : chimie minérale, analyse qualitative, et commencement de l'analyse quantitative.	43 h.	—	M. Wild.

DEUXIÈME ANNÉE.

Semestre d'hiver.

Chimie organique générale	4 h. par semaine,	M.	Labhardt.
Physique, électricité	4 h.	—	M. Osann.
Analyse des produits employés dans l'industrie	2 h.	—	M. Wild.
Physique industrielle	4 h.	—	M. Walther-Meunier.
Minéralogie	3 h.	—	M. Osann.
Travaux de laboratoire : analyse gravimétrique et volumétrique avec application spéciale aux produits industriels	31 h.	—	M. Wild.

Semestre d'été.

Chimie organique générale	4 h. par semaine,	M.	Labhardt.
Physique, acoustique, optique	4 h.	—	M. Osann.
Minéralogie, cristallographie : exercices pratiques.	3 h.	—	M. Osann.
Travaux de laboratoire : préparation de chimie organique	44 h.	—	MM. Nœlting et Labhardt.

TROISIÈME ANNÉE.

Semestre d'hiver.

Chimie organique, spécialement au point de vue de ses applications industrielles	4 h. par semaine,	M.	Nœlting.
Fibres textiles, blanchiment, teinture, impression, matières colorantes	4 h.	—	M. Nœlting.
Chapitres spéciaux de chimie théorique	1 h.	—	M. Labhardt.
Droit industriel	1 h.	—	M. Dietz.
Travaux de laboratoire : préparations de chimie organique, analyse organique, préparations de matières colorantes	34 h.	—	MM. Nœlting et Labhardt.
Manipulations de physique.	4 h.	—	M. Osann.

Semestre d'été.

Chimie organique, spécialement au point de vue de ses applications industrielles	2 h. par semaine,	M.	Nœlting.
Fibres textiles, blanchiment, teinture, impression, matières colorantes	6 h.	—	M. Nœlting.
Chapitres spéciaux de chimie théorique	1 h.	—	M. Labhardt.
Droit industriel	1 h.	—	M. Dietz.
Travaux de laboratoire : préparations de chimie organique, analyses organiques, préparations de matières colorantes, travaux pratiques de teinture et d'impression. Excursions et visites d'usines sous la direction de MM. les professeurs	39 h.	—	MM. Nœlting et Labhardt.
Manipulations de physique.	4 h.	—	M. Osann.

QUATRIÈME ANNÉE.

Laboratoire. — Hiver, 49 heures, été 55 heures par semaine. — Recherches originales, sous la direction du directeur et des professeurs.

Le nombre des mémoires sortis du laboratoire de Mulhouse depuis 1855, époque à laquelle il fut adapté aux recherches scientifiques, est considérable. Nous croyons pouvoir dire, sans être taxés d'outrecuidance, que le travail accompli ici dépasse, en étendue et en valeur, celui de plus d'une Faculté ou Université.

Depuis 1893, le gouvernement d'Alsace-Lorraine donne à l'École une subvention de 6 000 ; marks la subvention de la Ville est de 10 500 marks ; la Société industrielle lui consacre les revenus de la fondation Hæffely, soit 3 600 marks. L'École reçoit donc en tout 20 100 marks (fr. 25 125) de subsides ; le surplus des dépenses, qui s'élèvent à environ 67 000 marks (fr. 83 750), est couvert par les rétributions des élèves. Les excédents des recettes sur les dépenses sont mis dans un fonds de prévoyance et de réserve, destiné à couvrir un déficit éventuel et à compléter le matériel et les collections.

En examinant le programme des cours et des exercices de laboratoire, on voit que nous tenons à donner à nos élèves une instruction théorique très approfondie et très générale. Ce n'est qu'en troi-

Digitized by Google

sième et quatrième année qu'ils se spécialisent. Ce système, différent de celui d'écoles similaires, où l'on commence à s'occuper beaucoup plus tôt des applications, en négligeant quelque peu la théorie, nous a donné d'excellents résultats. Aucun de nos anciens élèves, devenu praticien, n'a jamais regretté le temps consacré aux études purement théoriques, et nous croyons rendre service à tous nos jeunes gens en tenant notre enseignement toujours à la hauteur des théories les plus modernes.

LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

Par M. O. PIEQUET.

DES ROUGES SUR COTON (*Suite*).

Si l'on met en parallèle d'une part les nombreux procédés de teinture en rouge turc décrits dans les ouvrages de teinture du commencement du XIXe siècle, d'autre part le nombre très restreint des teinturiers renommés pour ce genre de teinture, il faut en tirer cette conséquence que ces procédés étaient ou mal décrits, ou mal appliqués. Nous pensons qu'ils étaient à la fois mal décrits et mal appliqués.

Nous avons eu plus d'une fois à faire remarquer, dans le courant de cette étude, combien, à des auteurs étrangers à la pratique d'une industrie, il était difficile de recueillir des renseignements précis. Dans la teinture en rouge turc, où la nature de l'eau, la composition même de la garance, jouent un rôle important, un procédé excellent dans une région pouvait donner dans une autre des résultats incomplets.

Dumas lui-même (1846) dit : « Aujourd'hui l'on possède des méthodes sûres, quoique plus simples, qui donnent des résultats *presque* constants. » (*Précis de l'Art de la Teinture*, p. 402). Ce *presque* détonne quelque peu dans un ouvrage scientifique ; il est vrai que les procédés dont il est question étaient tout empiriques. Nous ne reproduirons pas tout au long la description des opérations indiquées par Dumas ; nous ne retiendrons que les considérations suivantes et le résumé qui suit :

« La fabrication des fonds rouges, dits *Andrinople*, est très longue et fort dispendieuse.

« Ce qui distingue cette fabrication, c'est le *mordant gras* que l'on donne aux toiles, et l'*engallage* auquel on les soumet.

« Le mordant gras n'est autre chose qu'une huile, à laquelle on ajoute une faible dose d'alcali pour la rendre émulsive, et qui détermine ainsi, sans doute, une pénétration plus complète de la matière huileuse dans le tissu. Comme cette action ne se passe qu'en vertu d'une assez faible affinité, on ne peut la produire que graduellement, et en multipliant beaucoup les opérations.

« Quant à l'engallage, on ne sait guère comment il agit ; mais l'expérience a appris qu'il était utile.

« On a reconnu que les toiles écrues donnent de plus belles nuances que celles qui ont reçu le blanchiment ordinaire. Le coton d'Égypte paraît aussi plus favorable pour ce genre de teinture.

« Les opérations d'*avivage* ont pour objet de dissoudre la matière colorante fauve de la garance, et de mettre à nu la couleur rouge. Elles consistent surtout à soumettre les tissus à l'action de la lumière, des alcalis, du savon et du deutochlorure d'étain. C'est à la pratique seule et aux essais multipliés des fabricants, que l'on doit les procédés maintenant en usage ; mais ils varient encore beaucoup d'une fabrique à l'autre, et l'on est loin d'être d'accord sur ceux qui présentent les meilleurs résultats.

« Quelques fabricants n'ont pas encore renoncé à l'emploi du sang de bœuf et de la bouse de vache.

« On fait subir au coton la série des opérations suivantes :

« 1° Décreusage de la toile ou du coton ;

« 2° Un premier huilage, au moyen d'un bain savonneux, formé avec une dissolution de soude et de l'huile tournante.

« Un second, un troisième et un quatrième huilage exécutés de la même manière.

« On effectue un cinquième huilage avec le résidu du quatrième, en ajoutant pour chaque pièce de calicot une pinte d'eau. Un sixième, un septième, un huitième et un neuvième huilage se font de la même manière.

« Après chaque huilage, l'étoffe est soumise à un séchage intermédiaire, à la température de 40°.

« Repos plus ou moins prolongé ;

« 3° Dégraissage. Immersion de six à douze heures dans une eau alcaline à 25° de température ;

« 4° Passage dans un bain de noix de galle et d'alun.

« Bousage ;

« 5° Teinture en garance à 100°. Nouveau passage dans le bain de noix de galle et alun. Deuxième teinture en garance.

« 6° Avivage par l'exposition sur pré et une ébullition de dix à douze heures dans une chaudière fermée contenant une dissolution de soude, de savon et de deutochlorure d'étain.

« Ce dernier traitement se répète deux ou trois fois. »

Dumas termine son chapitre du Rouge d'Andrinople par un « Compte de revient » que nous ne reproduirons pas ici, bien qu'il soit assez curieux, surtout au point de vue de la précision des chiffres. Le prix de revient de la pièce de 22 aunes 1/2 (27 mètres) ressort à

Digitized by Google

9 fr. 77 c. 1/4. Ce quart de centime nous paraît bien risqué dans un traitement qui comprend une quarantaine d'opérations...

Nous croyons que la première description exacte et complète de la teinture en rouge d'Andrinople est celle donnée par Persoz (1). Cette description, qui contient à la fois l'historique, la théorie et la pratique de la teinture en rouge turc, est accompagnée de plusieurs échantillons représentant les états successifs du tissu, et forme un des plus intéressants chapitres du remarquable ouvrage de Persoz.

Nous ne reproduirons pas ici cet important travail que tous nos lecteurs connaissent certainement.

L'étude plus approfondie des propriétés des sels d'alumine et des conditions de leur dissociation en présence de la fibre textile a permis de simplifier les opérations de la teinture en rouge ; en même temps, la nécessité de diminuer les prix de revient devenait de plus en plus pressante et attirait l'attention des teinturiers jusqu'alors moins limités par les prix.

Notre vénéré collègue, M. Charles Gros-Renaud, a donné, dans ce journal même, une remarquable série de renseignements sur les transformations qu'a subies la teinture en rouge ; dès 1867, son rouge à l'aluminate de soude, obtenu en quelques jours, réalisait un progrès considérable sur les procédés couramment suivis ; l'emploi des huiles solubilisées, sulfoléates, sulforicinates, etc., si bien réglé par Horace Kœchlin, a contribué, puissamment aidé par la découverte à peu près contemporaine de l'alizarine artificielle, à faire de la teinture en rouge turc une fabrication accessible à tous.

Il nous semble intéressant de mentionner ici que les procédés Gros-Renaud et Horace Kœchlin, bien que très différents dans leurs détails, avaient un point commun de la plus haute importance : le vaporisage, emprunté à l'impression par la teinture, et devenu si fécond en applications utiles. Nos lecteurs pourront consulter avec fruit sur ce sujet le petit ouvrage si substantiel et si clairement condensé de M. Prud'homme (2). Nous résumerons en quelques lignes les procédés actuellement suivis : on a abandonné la garance et ses dérivés (garancine, fleur de garance), sauf pour certaines teintures où l'on demande une résistance exceptionnelle au blanchiment. Le coton blanchi, ou simplement débouilli, suivant la vivacité de nuance exigée, est passé une ou plusieurs fois dans une dissolution d'huile pour rouge, séché, mordancé en alumine (acétate, sulfate neutralisé, nitrate, etc.), puis dégommé après ou sans séchage, teint en alizarine et vaporisé. Pour les nuances communes, le vaporisage est remplacé par une ébullition plus ou moins prolongée dans le bain de teinture. Le coton est quelquefois stannaté avant d'être huilé ; on donne aussi souvent un huilage entre la teinture et le vaporisage ; le vaporisage est dans certains cas suivi ou remplacé par un avivage au savon pur ou additionné de sel d'étain. Le dosage de la chaux dans le bain de teinture est très important ; on obtient des résultats excellents et constants en employant de l'eau pure à laquelle on ajoute la proportion exactement nécessaire de sel de chaux (chlorure de calcium).

Il n'y a plus le moindre secret de fabrication dans la teinture en rouge à l'alizarine : il n'en est pas moins vrai que certaines maisons de teinture le réussissent mieux que d'autres. Cela tient à l'étude méthodique et complète qu'elles ont dû faire de toutes les opérations de détail, dont aucune ne doit être négligée. Un vieux teinturier en rouge, particulièrement habile, nous disait que tout le secret d'une fabrication parfaite peut se résumer dans les courts préceptes suivants : « Eviter le fer dans l'eau et le mordant, pousser les séchages à fond et les faire suivre toujours d'une exposition à l'air pour rafraîchir le coton. »

La teinture en rouge à la garance ou à l'alizarine est celle qui a eu le moins de concurrence à redouter lors de l'apparition des couleurs artificielles. L'alizarine s'est substituée tout naturellement à la garance, mais il est évident que le rouge à l'alizarine peut tout aussi bien s'appeler rouge turc ou rouge d'Andrinople que le rouge à la garance, puisque la matière colorante qui les produit est chimiquement identique. Quant aux dérivés de l'aniline, ils ont été longtemps avant de donner une matière colorante vraiment rouge. Il est vrai qu'ils se sont amplement dédommagés depuis... La fuchsine, malgré son nom de *rouge d'aniline*, n'a pas de rapport avec le rouge de garance. On était arrivé, par des mélanges, à donner le ton du rouge turc, mais le prix assez élevé des couleurs composées (safranine avec phosphine ou auramine, par exemple) n'était pas suffisamment justifié par la solidité des teintes obtenues, et leur emploi a toujours été très restreint dans l'industrie sérieuse.

Les ponceaux de tous les genres, qui ont trouvé si rapidement d'importants débouchés dans la teinture de la laine, n'ont guère servi sur coton qu'à remplacer les anciens rouges au brésil et les grenats au santal, mais ces teintes dépourvues de solidité ne peuvent servir que pour des articles tout à fait grossiers, ou pour certains tissus, plutôt « peints » que « teints », ne devant jamais être lavés.

Il n'existe pas jusqu'à présent de couleur rouge basique simple donnant la nuance ponceau sur coton, mais depuis 1882, époque où le *rouge Congo* fit son apparition, c'est par centaines que l'on pourrait compter les matières colorantes rouges plus ou moins brillantes et plus ou moins solides que le teinturier sur coton a maintenant à sa disposition.

(1) J. Persoz, *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*. Paris, 1846, p. 173 à 214.

(2) Prud'homme, *Teinture et impression*. G. Masson, 1891.

Digitized by Google

Les congos avec leurs diverses modifications, les benzo-purpurines, le rouge de Saint-Denis, l'écarlate diamine, les rouges diamine et oxydiamine, les rouges Columbia, chlorantine, les roses Érica, etc., etc., se fixent directement sur la fibre en bain alcalin et donnent une teinture sinon solide, du moins vive et économique; on les emploie encore en quantités considérables, malgré la concurrence qui leur a été faite, surtout au point de vue de la solidité, par les rouges produits directement sur la fibre, tels que le rouge de primuline et le rouge de paranitraniline.

Le genre de teinture diffère notablement pour ces deux derniers rouges. Le rouge de primuline s'obtient en deux temps : le coton est d'abord teint en primuline (appelée aussi carnotine, polychromine, thiochromogène) (1), comme s'il s'agissait d'une couleur directe ordinaire, c'est-à-dire avec addition de savon, phosphate ou silicate de soude, puis on diazote à froid dans un bain de nitrite de soude et acide sulfurique ou chlorhydrique, et enfin on développe en β-naphtol.

Dans le rouge de paranitraniline, le coton imprégné de β-naphtolate de soude est séché et développé en diazo de paranitraniline.

Les lecteurs de la *Revue générale des matières colorantes* ont eu sur cette teinture des renseignements dont l'étendue et la haute valeur théorique et pratique nous dispensent de plus longs détails. Il est probable d'ailleurs que le dernier mot n'est pas dit sur ces intéressantes fabrications; le rouge de paranitraniline, qui concurrence déjà très sérieusement les rouges d'alizarine à cause de son prix notablement moins élevé, de la rapidité de la fabrication, de la beauté de la nuance, semble appelé à prendre une place prépondérante dans la consommation; il rend aussi de précieux services dans l'impression, par la docilité avec laquelle il se prête aux genres les plus variés, impression directe, réserves, enlevages, couleurs conversion, dont la *Revue générale* a publié de nombreux exemples illustrés d'échantillons dont il n'est pas besoin de faire l'éloge.

Les intéressants travaux de notre regretté ami Horace Kœchlin, dont la *Revue* a également eu la primeur, montrent que l'on peut augmenter notablement la résistance à l'air du rouge de paranitraniline, qui arrivera un jour, il est permis de l'espérer, au même degré de solidité que les rouges les plus estimés.

Nous dirons peu de chose des *roses* sur coton ; le rose à l'alizarine est simplement une coupure du rouge ; la force du mordant, qui est généralement de l'acétate d'alumine, doit être proportionnée à l'intensité de la couleur, et ne pèse souvent qu'une fraction de degré, mais on ne réduit pas autant la quantité d'huile soluble, qui diffère peu de celle qui est employée pour le rouge ordinaire. Le coton pour rose vif doit être blanchi, et les produits doivent être aussi purs que possible. Les fabricants d'alizarine fournissent tous des couleurs spéciales pour cette teinture, qui ne présente aucune difficulté particulière.

Les roses au safranum sont totalement abandonnés dans la teinture du coton ; leur prix élevé n'est compensé ni par leur vivacité, ni surtout par leur solidité.

On emploie actuellement, dans la teinture des roses sur coton :

La fuchsine, fixée au tannin;

La safranine, fixée au tannin. Certains roses clairs, vifs, mais peu solides, se teignent simplement sur bain de savon tiède. On tord et sèche sans rincer;

Les éosines, érythrosines, roses Bengale, primerose, etc., fixés soit avec des sels d'alumine, soit à l'acétate de plomb ;

La rhodamine, qui se fixe au tannin et émétique, mais donne des nuances beaucoup plus belles et plus brillantes sur mordant d'huile soluble et alumine;

Les roses Erica, géranines et autres du même genre, qui se fixent en bain de savon et donnent des nuances variées, d'une vivacité et d'une solidité très satisfaisantes.

Les *orangés* et *jaunes* se faisaient autrefois à la gaude sur alun ou au curcuma, avec ou sans addition de rocou. Les orangés grand teint, à la gaude et à la garance, ne se font plus depuis longtemps.

Le jaune et l'orange de chrome, très estimés pour leur vivacité, leur bonne solidité, et aussi pour la charge naturelle qu'ils donnent au coton, se font encore pour certains usages spéciaux, par exemple pour les coutils d'ameublement, les toiles à stores, les mèches à briquet; on sait que l'orange ne diffère du jaune que par une plus grande intensité et un virage en chaux bouillante. Tous deux sont obtenus en imprégnant la fibre d'un sel de plomb que l'on fixe par dissociation ou par précipitation, passant ensuite au chromate en bichromate de potasse pour développer la nuance.

La teinture du coton dispose aujourd'hui de jaunes basiques ou directs, allant du citron le plus verdâtre à l'orangé rouge. Ces couleurs sont généralement plus solides que la plupart de celles de même nature ; la résistance à la lumière de plusieurs jaunes directs, ainsi que de certains orangés, atteint et dépasse même celle de l'indigo. Les jaunes basiques les plus employés sont la phosphine, la xanthine, l'auramine, la thioflavine T.

Parmi les jaunes directs, nous citerons la thioflavine S, la thiophosphine, les jaunes diamine, la curcuphénine, les jaunes chloramine et thiazole, le jaune Janus, le jaune Soleil, le jaune Mikado, etc. Les orangés diamine, chlorophénine, Chicago, Mikado, etc., sont aussi très

(1) Voy. Léon Lefèvre, *Trait des matières colorantes*, p. 554.

Digitized by Google

employés, et leur résistance peut se comparer à celle des jaunes.

Les jaunes d'alizarine donnent des nuances dont la solidité est irréprochable, mais ils sont assez ternes et s'emploient plutôt dans l'impression que dans la teinture. On peut remarquer aussi que l'impression utilise encore quelques matières colorantes jaunes complètement abandonnées pour la teinture du coton, telles que le bois jaune, la graine de Perse, etc.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Noir solide de Clayton D (*Clayton Anilin C°*)

(*Ech. n°s 83 et 84.*)

C'est un colorant de la série thionique genre noir Vidal. Ce dernier, comme on le sait, se prépare en chauffant du *p.*-aminophénol, du soufre et un sulfure alcalin.

Pour le noir solide Clayton, si nous ne nous trompons pas, on emploie comme agent de sulfuration les thiosulfates. On sait que pour préparer le bleu méthylène on emploie la monothiosulfodiméthylpara-phénylènediamine. Or l'aminophénol, comme le *p.*-phénylènediamine, est susceptible de donner des acides monothiosulfoniques, lesquels acides, s'ils renferment des atomes d'hydrogène capables d'entrer en réaction, donnent naissance à des polythiosulfo renfermant deux ou peut-être plusieurs groupes thiosulfo dans le même noyau. Les réactions qui donnent naissance aux colorants s'effectuent en solution aqueuse à basse température.

Voici un exemple de préparation de colorant en partant du *p.*-aminophénol.

10 gr. 9 de para-aminophénol sont dissous dans 300 c. c. d'eau et 11 c. c. d'acide chlorhydrique à 27 °/₀ HCl ; on ajoute 112 c. c. d'une solution d'hyposulfite de soude (à 500 gr. au litre), on oxyde à 0° C. avec 327 c. c. d'une solution de bichromate de potasse (à 90 gr. au litre) et 44 gr. d'acide acétique ; après avoir ajouté 200 gr. d'acide sulfurique concentré, on fait bouillir et la matière colorante se précipite sous forme d'une poudre noire. Elle teint le coton directement sur bain alcalin, en présence de sulfure de sodium, en nuance noire solide au lavage. Si l'on emploie plus de thiosulfate et plus d'oxydant, la nuance tire vers le noir verdâtre. Si, dans cet exemple, on remplace le para-amidophénol par la para-phénylènediamine, on obtient un colorant de nuance noir verdâtre.

Ces réactions sont protégées par le B. F. 288465 de la Clayton ; on peut s'étonner que ces procédés méthodiques de préparation des colorants genre « noir Vidal » n'aient pas été utilisés plutôt, surtout par ceux qui, les premiers, ont obtenu et préparé ces colorants.

Applications. — Elles sont les mêmes que celles des noirs Vidal, immédiat, etc., et les procédés de teinture sont identiques. Voici les proportions indiquées dans la circulaire : On dissout 6 à 8 k. de noir dans

5 k. carbonate sodique
5 à 7 k. sulfure de sodium

et ajoute au bain 35-45 k. sel marin ; le bain doit former 1000 litres et suffit à teindre 50 k. de coton. Le cuivre ou le laiton sont prohibés des bacs, et il ne faut pas oublier les précautions que nécessite ce genre de teinture : bain concentré, coton exprimé de suite et lavé, etc., etc.

La solidité et l'intensité du noir sont augmentées par un traitement à 70° C. en sulfate de cuivre (3 °/₀) et bichromate de potasse (1 °/₀).

Comme le noir Vidal, le noir Clayton donne de beaux résultats sur coton mercerisé.

Bleus nitroso.

(*Meister Lucius Bruning*).

(*Ech. n°s 85 à 88*).

Depuis l'article que nous avons publié sur ces colorants très intéressants (Voy. *R. G. M. C.*, **2**, 1898, p. 460), de nouveaux progrès ont été réalisés dans la façon de les obtenir sur la fibre. Comme ces bleus ont acquis une grande importance dans l'industrie, nous allons résumer les perfectionnements indiqués dans les brochures de la maison Meister, Lucius et Brüning.

Pour neutraliser l'action de l'acide chlorhydrique, on imprimait sur tissu préparé en soude ; il est plus simple, dans le même but, d'ajouter aux couleurs d'impression ou aux bains de foulardage un sel comme le phosphate de sodium.

Nous disions, dans notre article de l'année dernière, qu'il était préférable de partir des bases nitrosées au lieu de leurs chlorhydrates, beaucoup moins stables. Les fabricants des bleus nitroso sont entrés dans cette voie et recommandent uniquement l'emploi des nitrosobases.

Enfin, par la suppression totale ou une forte réduction de l'acide acétique, on réalise, non seulement une économie de produit, mais on facilite l'élimination des vapeurs de l'acide acétique et les couleurs sont plus solides au savon.

Les deux recettes suivantes permettront de juger des différences indiquées ci-dessus :

Digitized by Google

	Bleu nitroso M. R.	
	Ancienne formule.	Nouvelle formule.
Amidon acide	6.000 gr.	6.000 gr.
Glycérine	200 gr.	200 gr.
Base nitrosée, dans :	160 gr.	130 gr.
Eau	Sel de nitroso.	200 gr.
HCl à 22° B	»	74 c.c.
Ac. acétique 6° B	1.000 c.c.	»
Résorcine	200 gr.	200 gr.
Eau	»	1.536 gr.
Ac. oxalique	60 gr.	60 gr.
Eau	1.080 gr.	600 gr.
Tannin acétique 1/1	700 gr.	600 gr.
Phosphate de soude 1/5	»	400 c.c.
Acétate de soude 1/10	700 c.c.	»

Le bleu nitroso foulardé permet d'imiter l'article indigo et l'article Prud'homme, le noir étant remplacé par du bleu.

Les réserves blanches étaient obtenues à l'aide de sulfite de potasse neutre ou légèrement alcalin, qui ne détruit pas le tannin adhérent à la fibre, d'où parfois coloration du blanc dans les bains courts de savon. On a remédié à cet inconvénient en alcalinisant fortement la réserve; non seulement la couleur ne se développe pas, mais il y a destruction absolue du tannin.

Cette réserve devra être préférée toutes les fois que, pour terminer, on ne pourra pas employer de grands bains propres de savon.

	Réserve ordinaire.	Réserve alcaline.
British-gum poudre	2.300 gr.	2.300 gr.
Sulfite de potasse 45° B	6.000 gr.	5.400 gr.
Potasse caustique 45° B	»	2.300 gr.
Glycérine	700 gr.	»

Pour les réserves colorées, on incorporera à la couleur d'impression 200 gr. de tartrate double d'antimoine et de potasse.

L'échantillon n° 87 comprend des réserves colorées faites avec bleu méthylène, auramine, safranine, et réserve blanche alcaline ; l'échantillon n° 88, avec un pilou, est une réserve verte (vert brillant et auramine), une réserve rose (rhodamine) et une réserve jaune (auramine). L'impression a eu lieu sur pilou laine, mais on peut imprimer sur tissu non lainé et lainé après l'impression, ce qui fond les nuances les unes dans les autres.

Nous rappelons que le vaporisage joue un rôle capital dans l'obtention des bleus nitroso ; aussi faut-il y apporter un soin tout particulier.

Bleu nitroso sur tissu soie, soie et coton.

Les procédés employés sont les mêmes que ceux utilisés pour le coton. Les réserves blanches se font en imprimant du sel d'étain avant foulardage ou imprimant le tissu foulardé qui, alors est jaune, avec une réserve au sulfite et vaporisant ensuite.

Voir les échantillons 84 et 85 qui sont sur tissu soie et coton.

NOIR ANTHRACÈNE AU CHROME (*Cassella*).

(*Ech. n° 89.*)

Cette nouvelle marque de noir anthracène est destinée spécialement à la teinture de la laine, en peigné, en bourre, en fil, ainsi qu'en pièces. Une autre marque, 5B, est recommandée spécialement pour la teinture des feutres de chapellerie; elle sert en outre à nuancer la marque F.

Pour teindre, on corrige l'eau, si elle est calcaire, par addition d'oxalate d'ammoniaque et d'acide acétique. On entre la laine au bouillon, on manœuvre 1/4 d'heure, porte de nouveau au bouillon, que l'on maintient 1/2 heure, en additionnant en deux fois de bisulfate de soude.

Le bain épuisé, on chromate 1/2 heure au bouillon (1,5 %). La quantité de colorant varie de 3 à 6 %, les nuances obtenues ont de bonnes qualités.

NOIR IMMÉDIAT (*Cassella*).

(*Éch. n° 90.*)

Nous donnons un échantillon de noir immédiat teint sur filés de coton, ce qui complète la série des applications de ce colorant que nous avons déjà indiqué *R. G. M. C.*, 1899 : lame de carde, éch. n° 9 et 10; tissu, éch. n° 66. L. L.

LA CELLULOSE

ÉTUDE DE LA CELLULOSE AU POINT DE VUE CHIMIQUE ET DE SES RAPPORTS AVEC L'HISTOIRE NATURELLE ET LES USAGES INDUSTRIELS

Par MM. C.-F. CROSS et E.-J. BEVAN.

(8e article.)

Adipocelluloses et cutocelluloses. — Liège et tissus cuticulaires. — La plante, envisagée à un certain point de vue, représente un assemblage d'opérations synthétiques qui s'effectuent dans un espace clos et protégé des influences destructives de l'eau et de l'oxygène atmosphérique. Les tissus protecteurs externes sont ceux que nous allons décrire comme constituant le troisième groupe important de celluloses composées. Ces tissus contiennent, en mélange avec la substance des tissus, une variété de produits huileux et cireux (facilement déplacés par des dissolvants mécaniques), dont la présence ajoute beaucoup à la propriété des

Digitized by Google

tissus de résister à la pénétration de l'eau. On verra plus loin, cependant, que la substance des tissus complètement débarrassée de ces constituants étrangers ou sécrétions huileuses fournit une quantité considérable de ces produits quand on la décompose par des procédés « artificiels » d'oxydation et de saponification. Par ce fait et par la composition empirique de la substance du tissu, l'on verra qu'elle contient des « résidus » à pourcent de carbone et poids moléculaires élevés et de structure chimique très voisine des composés huileux et cireux trouvés à l'état « libre » dans le tissu tel qu'il existe dans la plante. Ces groupes sont en combinaison dans le tissu avec des résidus cellulosiques, d'où la description de ces composés sous le terme d'adipocelluloses.

Le LIÈGE, sous sa forme ordinaire, est un mélange complexe contenant non seulement des huiles et des cires, mais des tannins, des lignocelluloses et des résidus azotés.

L'analyse élémentaire donne les résultats suivants : *a*) liège purifié par traitements répétés avec l'éther, l'alcool et l'eau; *b*) liège (*Quercus suber*) sans purification; *c*) tissu épidermique de la pomme de terre (tubercule) purifié par traitements avec l'alcool.

	(*a*)	(*b*)	(*c*)
C	67,8	65,7	62,3
H	8,7	8,3	7,1
O	21,2	24,5	27,6
N	2,3	1,5	3,0

Ces analyses sont calculées pour la substance sans cendres (Döpping, *Annalen*, **45**, 286; Mitscherlich, *Annalen*, **75**, 305).

Ces investigateurs ont réussi à isoler de la cellulose du liège, mais par des méthodes compliquées et drastiques qui décomposeraient la plus grande partie de la cellulose en dérivés solubles. Ces traitements étaient : 1° oxydation drastique avec l'acide nitrique; 2° traitements alternatifs par l'acide chlorhydrique étendu bouillant et par une solution de 10 °/₀ d'hydrate de potasse. La quantité ainsi isolée ne s'élevait qu'à 2-3 °/₀.

Les auteurs ont observé, d'autre part, que la non-cellulose du liège se convertit complètement en produits solubles par le procédé de digestion à température élevée avec les solutions de sulfites alcalins. De cette façon, on obtient un résidu ayant conservé la forme, c'est-à-dire la structure cellulaire du liège primitif, et s'élevant à 9-12 °/₀.

Voici les détails d'une expérience : 10 gr. 995 de liége, 20 gr. Na^2SO^3, $7H^2O$, 2 gr. Na^2CO^3 dissous dans 500 c.c. d'eau. Digéré trois heures sous une pression de 4 atm. 3/4 et quatre heures sous 8 atm. 1/2. Résidu blanchi avec une solution d'hypochlorite de sodium. Rendement de cellulose, 1,34 gr.; 12,1 °/₀.

Dans l'analyse immédiate du liège, M. Siewert trouve 10 °/₀ de constituants solubles dans l'alcool, et qui se décomposent ainsi :

Cire, sous forme cristalline	1,75
Acide gras, non cristallisable	2,50
Acide (2), non cristallisable, de caractère gras	2,25
Acide tannique, soluble dans l'eau	2,50
— — difficilement soluble	1,00

La cire cristallisée est appelée par Siewert alcool phellylique $C^{17}H^{28}O$. Il fond à 100° et se dissout dans 500 parties d'alcool bouillant. Les corps acides sont décrits : 1° comme l'acide décacrylique $C^{10}H^{18}O^2$ (p. f. 86°) soluble dans 52 parties d'alcool bouillant; 2° l'eulysine $C^{24}H^{36}O^3$ (p. f. 150°) soluble dans l'alcool à froid.

D'après Höhnel (*Wien. Akad Ber.*, 76) et Kugler (*Dissert. on Subérine*, Halle, 1884), la substance du liège proprement dite est un mélange de cellulose, de lignocellulose et de deux composés caractéristiques : la cérine et la subérine. La cérine a pour formule empirique $C^{20}H^{32}O$. La subérine est de nature grasse et fournit de l'acide stéarique et phellonique ($C^{22}H^{42}O^3$) par saponification.

Eu égard à la nomenclature de ces composés, nous pouvons, en accordance avec le plan de ce traité, adopter les termes subérose et cutose pour les adipocelluloses composées telles qu'on les rencontre dans la plante, et subérine et cérine pour les groupes non cellulosiques unis à la cellulose pour former le composé entier.

Cet agrégat de substances a aussi été étudié par Flückiger (*Arch. Pharm.*, **228**, 690) qui a obtenu du glycérol comme produit de saponification, montrant la présence de glycérides ordinaires d'acides gras; il confirme aussi en général les recherches de Kugler. Encore plus récemment, Cr. Wissenburgh (*Chem. Centr.*, 1892, **2**, 516) a étudié ce sujet, sans cependant jeter quelque lumière sur les aspects les plus importants du problème, c'est-à-dire sur les questions de constitution de la substance du tissu principal et la physiologie de sa formation, ainsi que celle des produits cireux sécrétés qui l'accompagnent.

Frémy n'avait pas remarqué le résidu de cellulose dans la subérose et la cutose. V. Wissenburgh (*loc. cit.*) déclare positivement que le liège ne contient pas de cellulose. Ces deux observateurs semblent donc dans l'erreur sur ce point.

On trouve des faits plus concluants sur ces points dans le premier travail de Döpping et Mitscherlich. Ils indiquent en effet que le liège râpé — cédant 7-10 °/₀ de constituants gras aux dissolvants — oxydé par l'acide nitrique, fournit 40 °/₀ d'acides gras, acides identiques à ceux que l'on obtient dans l'oxydation des huiles et des graisses dans des conditions semblables, principalement l'acide subérique. Il est donc évident que le tissu du liège est en grande partie formé de composés de constitution voisine des graisses et huiles naturelles, bien que possédant des propriétés physiques bien différentes.

Digitized by Google

Ces relations ont encore été mieux définies par Frémy dans ses recherches sur le composé analogue qui constitue le tissu épidermique ou cuticulaire des feuilles, tiges, etc., des Phanérogames. Comme le constituant caractéristique du liège est nommé subérine, Frémy donne le nom de cutine ou cutose à cette substance de tissu cuticulaire.

Pour la préparer, le tissu cuticulaire (pelure) de pommes est traité par les acides dilués bouillants, on fait ensuite digérer dans la solution cuproammonique ; puis de nouveau soumet à l'action acide à l'ébullition, puis à l'action alcaline (KOH) ; le résidu est finalement traité par l'alcool et l'éther. De cette manière, on obtient une substance non azotée de composition empirique :

C	73,66 %
H	11,37 —
O	14,97 —

Ces résultats et l'étude des décompositions immédiates de la substance montrent qu'elle est en relations étroites avec les composés du carbone de la classe des cires (*Compt. Rend.*, **48**, 667).

Dans une recherche suivante sur les produits de saponification de cette substance, Frémy se sert d'une substance préparée comme précédemment, mais ayant pour composition C : 68,3 ; H : 8,9; O : 22,8. Ce composé, que nous appellerons *cutose* au lieu de cutine, s'attaque lentement par les solutions alcalines bouillantes ; il se dissout un produit possédant *la même composition empirique* que la cutose (*comp. Lignocelluloses*), mais de nature grasse. Il se précipite en acidifiant la solution ; le précipité est soluble dans l'alcool-éther, et fond au-dessous de 100°. Par un traitement plus énergique avec les solutions alcalines, on trouve dans la solution un mélange de produits. Le mélange précipité par les acides se dissout dans l'alcool bouillant ; des flocons jaunes d'un acide (p. f. 85°) se déposent par refroidissement de la solution ; après fusion, ils forment une masse brunâtre, translucide et friable. C'est un composé d'*acide stéarocutique* et d'*acide oléocutique* en lesquels ils se décomposent par traitement alcalin subséquent. La solution alcoolique séparée de l'acide solide donne par évaporation un résidu visqueux d'un corps acide : l'*acide oléocutique*.

Par l'action plus avancée de solution très concentrée de potasse sur l'acide jaune, il se forme de l'acide stéarocutique. Le sel de potassium de cet acide est blanc translucide, insoluble dans l'eau et l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant. L'acide libre (p. f. 76°) est aussi insoluble à froid dans l'alcool et peu soluble à l'ébullition, mais se dissout dans le benzène et l'acide acétique à chaud. L'acide se dissout aussi facilement dans l'alcool en présence d'acide oléocutique. Le sel de potassium présente une particularité semblable : bien qu'insoluble dans l'eau, il se dissout dans une solution aqueuse d'oléocutate de potassium.

La composition de ces deux acides est la suivante :

Acide stéarocutique.

C	75,00
H	10,71
O	14,28

qui s'exprime par la formule $C^{28}H^{48}O^{4}$. Cette formule est confirmée par l'analyse des sels de l'acide :

Acide oléocutique.

C	66,66
H	7,91
O	25,42

exprimée par la formule $C^{15}H^{20}O^{4}$.

Le *cutose* est considéré par Frémy comme formé de ces deux composés dans la proportion de 1 mol. d'acide stéarocutique pour 5 mol. d'acide oléocutique. Ces acides chauffés à 100°, en présence de l'eau, se transforment en modifications insolubles à points de fusion plus élevés. L'état moléculaire primitif est cependant régénéré en chauffant avec des solutions alcalines.

Frémy a aussi fait quelques opérations sur la subérine (ou subérose), qui fournit des produits de saponification analogues. Il conclut, par conséquent, que les deux produits sont substantiellement identiques.

Les produits d'oxydation par l'acide nitrique ne peuvent non plus se distinguer ; ce sont principalement les acides subérique et succinique.

Ces résultats suggèrent, au point de vue purement chimique, que la cellulose du tissu et les produits cireux de sécrétion sont en relations génériques l'un vis-à-vis de l'autre et que la cutose et la subérose occupent une position intermédiaire. La question de la conversion directe de la cellulose en cire dans ces tissus cuticulaires a été soulevée et discutée par De Bary dans ses recherches sur ce groupe de constituants des plantes. Il semble, d'après ces recherches, que les alcools cireux ne sont certainement pas contenus dans la sève des cellules du protoplasma, et que leur origine doit être dans les tissus cuticulaires mêmes ; mais la substance mère peut être, soit la cellulose, soit un composé formé par celle-ci dans le cours ordinaire d'élaboration. Cette question n'a pas encore été tranchée.

D'un autre côté, il faut rappeler que nous avons un grand nombre d'observations directes sur l'équivalence physiologique des hydrates de carbone et des graisses dans le règne animal ainsi que dans le règne végétal ; et bien que la transformation d'un groupe de composés dans l'autre reste inexpliquée, elle n'est après tout pas plus difficile à imaginer que la condensation en furfural. Ce n'est cependant pas l'objet de ce traité d'entraîner la discussion dans les régions purement spéculatives ; qu'il nous suffise de conclure qu'il y a assez de raisons pour adopter l'hypothèse que les hydrates de carbone ou peut-

Digitized by Google

être la cellulose se transforment en cutose ou subérose et ceux-ci, à leur tour, en composés cireux libres, de faibles poids moléculaires ; l'ensemble du procédé constituant le changement connu sous le nom de cuticularisation ou subérisation.

Dans toutes les recherches que nous avons décrites, on ne trouve aucune tentative pour s'éloigner de la région empirique de la préparation de produits de désagrégation répondant à une composition définie. Les recherches futures auront à attaquer les problèmes constitutionnels les plus importants, présentés par ces produits. On a déjà fait quelques observations préliminaires dans cette voie.

Ainsi, nous avons cité les déterminations du nombre de méthyl du liège (*Quercus suber*), faites par Benedikt et Bamberger, le pourcent de CH^3 en $O.CH^3$ étant 2,45 qui est approximativement le nombre moyen, déterminé pour les bois. Les auteurs ont fait des déterminations de furfural dont les résultats suivent :

Liège	4,5 %
Cuticule de pomme (purifié)	3,5 —

ainsi que les rendements en acides acétique et oxalique résultant de la fusion avec les hydrates alcalins (3 p. NaOH en poids) la fusion est terminée à 280°, voici les résultats :

Acide acétique	6,0 %
— oxalique	2,1 —

Cependant, ce sont là des résultats d'ensemble que l'on ne peut référer spécialement aux constituants particuliers du liège comme la cellulose, la lignocellulose, les constituants subéreux ou les composés cireux libres. Ils indiquent néanmoins les directions dans lesquelles on obtiendra des résultats complémentaires du travail de Frémy sur les produits de décomposition les plus caractéristiques des adipocelluloses.

On a aussi obtenu dans une autre voie des résultats qui jettent quelque lumière sur la constitution de ces composés, en particulier les recherches de Hodges (*R. Irish. Acad. Proc.* **3**, 460) et des auteurs (*J. Chem. Soc.*, **57**, 196) sur les constituants cuticulaires du lin.

Le lin sous la forme de filés a été traité par l'alcool bouillant ; on obtient une solution vert brillant (chlorophylle), d'où par refroidissement un magma floconneux se sépare. On filtre et lave à l'alcool, et par l'action de l'eau chaude le produit fond pour donner une masse résineuse verdâtre (produit A).

Par distillation de la solution alcoolique, on obtient un résidu pâteux vert brunâtre (produit B).

Ces produits examinés au point de vue de l'azote et des matières minérales ont donné les résultats suivants :

	AZOTE.	MATIÈRES minérales.	ACIDE phosphorique P^2O^5 p. 100 de cendres.
A	0,09	1,7	7,0
B	0,29	1,1	18,4

Ces nombres s'expliquent par la présence de résidus de chlorophylle.

Le composé A donne par saponification avec la potasse alcoolique une grande quantité d'alcool cérylique ($C^{27}H^{55}OH$), dont on a aussi démontré l'existence dans la substance primitive en grande partie à l'état combiné ; et en même temps un mélange de cétones huileuses dont les solutions étaient dichroïques (orangé vert). Ces corps cétoniques se dissolvent dans une solution d'acétate de sodium, et cette solution donne par addition d'acétate de phénylhydrazine des précipités cristallins.

Le résidu de la saponification de A, après déplacement de ces composés, était une substance résineuse inerte.

Par fusion ignée avec la soude, il se décompose en formant un mélange de corps acides, d'où l'on a isolé l'acide cérotique ($C^{27}H^{54}O^2$). Le complexe B contient : *a*) des dérivés d'hydrates de carbone solubles dans l'eau et donnant par ébullition avec l'acide chlorhydrique un bon rendement en furfural ; *b*) de l'alcool cérylique (environ 10 %) ; *c*) les cétones dichroïques (environ 18 %) déjà décrites ; *d*) des corps acides (50 à 60 %) de caractère gras donnant des sels alcalins solubles et des sels insolubles avec les terres alcalines, insolubles également dans l'alcool.

Concernant la localisation de ces composés dans la fibre de lin, il est évident qu'ils sont associés au tissu cuticulaire, ce qui se trouve confirmé directement par les analyses des déchets de filage (procédé de préparation) connus sous le nom de poussières de sérançoir. Le sérançoir effectue un peignage de la fibre et la poussière accumulée pendant le traitement, examinée sous le microscope, consiste principalement en parenchyme cortical et en tissu cuticulaire. Un échantillon de ce produit contenait 7,3 % de constituants minéraux (cendres) et 14,5 % d'humidité.

L'alcool et l'éther dissolvent 11,7 % en poids (15 % calculé sur le produit sec, cendres déduites). L'extrait présente les mêmes caractères généraux que celui obtenu avec le lin même. Extrait avec l'éther de pétrole, la proportion dissoute est de 8,4 % (10 % de la substance sèche, sans cendres). Les dosages d'azote dans la substance originale ont donné : 1° 1,8 %, 2° 2,1 %, dont un sixième existait sous la forme d'ammoniaque ou de composés aminés.

Enfin, pour terminer l'étude de ce composé de produits secondaires cuticulaires, il faut rappeler

Digitized by Google

que la plante du lin est soumise au procédé du rouissage, comme opération préliminaire aux traitements mécaniques pour séparer la fibre (tille) de la tige. Les caractères de la fermentation spontanée qui se déclare sont ceux des *fermentations butyriques*.

Naturellement, dans ces décompositions, les alcools, cires, et les éthers ne prennent aucune part, mais les produits huileux de faibles poids moléculaires (acides et cétones) sont sans doute en partie des produits de décomposition d'une substance mère capable de subir une hydrolyse de ce genre. Le sujet demande de longues recherches. Une recherche systématique localiserait naturellement la substance — soit tissu cellulaire ou contenu de cellule — subissant cette décomposition particulière, et le résultat serait d'apporter quelque lumière sur l'origine des substances grasses dans les procédés de vie normale. L'importance de ces constituants pour les qualités de la fibre au filage ajoute un intérêt technique aux résultats de ces recherches ; et plus généralement les fonctions spéciales des adipocelluloses de protéger les tissus qu'elles recouvrent de la pénétration par l'eau indiquent d'adapter aux procédés de *waterproofing* des tissus textiles (cellulose) les procédés naturels.

Ces observations nous amènent à la fin de l'exposition du troisième groupe de celluloses composées. La brièveté de nos exposés correspond au petit nombre de recherches relatives à notre sujet. On trouve quelques références éparses sur la végétation de produits particuliers de tissus végétaux par traitement avec des dissolvants gras et cireux. Mais la description de ces produits n'entre pas dans le cadre de ce traité qui se confine à l'étude des constituants des tissus avec quelques références incidentes sur les produits accidentels ou sécrétés qui semblent en relation de genèse avec le tissu où on les trouve.

A ce point de vue, il semble établi par analogie de constitution que les huiles et cires trouvées à l'état libre ou associées avec les adipocelluloses sont en relation intime avec les constituants non cellulosiques de ces dernières ; et ils sont soit un produit de dégradation de celles-ci ou elles ont toutes les deux une origine commune dans quelque forme antérieure. C'est ce problème physiologique important que les recherches futures auront à résoudre.

Vue générale sur le groupe de la cellulose.

L'élaboration des composés qui constituent le sujet de ce traité est, au point de vue de l'effet de masse, le travail principal du règne végétal. Les fonctions de ces composés dans la vie de la plante sont évidemment en partie mécaniques ou de structure, et en partie chimiques. Le tissu cellulaire de la plante étant considéré comme le siège des opérations vitales essentielles d'élaboration et de métabolisme, les systèmes fibreux et vasculaires — à côté de leur part spéciale dans la distribution générale des matières nutritives et autres — sont les éléments fortifiants, tandis que les tissus articulaires sont surtout destinés à soustraire et à protéger les tissus qu'ils recouvrent de l'action excessive de l'eau et de l'air. A part l'évidence indirecte et les conjectures, nous savons fort peu sur les relations chimiques des substances des tissus aux procédés vitaux qui leur donnent naissance et auxquels elles contribuent à leur tour. Les faits de nature purement chimique qui concernent cette question ont été exposés dans les sections précédentes. Mais ils dépendent en grande partie des résultats de recherches dirigées par les méthodes physiologiques, et pour ces résultats il faut consulter les traités spéciaux. Nous avons à nous occuper, pour finir, des changements des substances des tissus, celluloses et celluloses composées qui accompagnent ou suivent la cessation de l'activité vitale.

Le terme mort est peut-être plus difficile à appliquer au végétal qu'à l'organisme animal. Dans une plante vivace, la vie active, dans le sens d'élaboration de nouveaux matériaux, n'est liée qu'avec certaines portions de la structure. Dans un arbre ordinaire de forêt, par exemple, les feuilles sont ces agents actifs; le tronc ou les tissus des tiges, d'autre part, sont presque dépourvus de matières organiques nitrogénées (protoplasma) desquelles la vitalité dépend ; ils ont cessé de vivre dans le sens complet du mot; mais d'autre part l'on sait, par observation fortuite, qu'ils vivent, dans le sens opposé à corruption. Il y a donc plusieurs phases de vie dans la plante, reconnues par l'observation ordinaire ou plus exactement définies par le physiologiste; mais ces phases passent graduellement, par des degrés insensibles, dans la région où la corruption et la désagrégation chimique prédominent. Si, par conséquent, il est difficile pour le physiologiste de tirer la ligne de démarcation entre la vie et la mort d'une cellule, c'est encore moins facile pour le chimiste qui s'occupe de la substance de la cellule. Une autre phase ou aspect du procédé vital dont la science d'aujourd'hui donne un exposé encore moins suffisant est celle de la relation organique du vaste assemblage de cellules qui constitue un organisme végétal — plus particulièrement la subordination de chaque unité de l'histoire générale de la vie de la plante et la complexité extraordinaire des ajustements qu'elle implique.

Ce sont encore là des problèmes difficiles pour le chimiste, sauf peut-être la relation organique de la paroi de cellule au protoplasma qui lui donne naissance (1). Le caractère général le plus

(1) Les vues admises sur ce point sont résumées par Goodale dans *Physiological Botany*, p. 218, sous le titre de : « *Les relations de la paroi des cellules au protoplasma.* » Il y en a deux principales : 1° la paroi des cellules est formée par la solidification à l'extérieur de la masse protoplasmique de matières qui s'y trouvaient préalablement dissoutes, la pellicule ainsi formée étant considérée comme une excrétion ou une sécrétion. Cette

Digitized by Google

frappant des dérivés du groupe cellulosique est qu'ils sont *non azotés* (1); on peut donc avancer qu'ils sont, dès l'origine, sécrétés et ne vivent jamais dans le sens complet de ce mot. Sans pousser ces considérations aux arguments de valeur douteuse, nous pouvons conclure que, dès l'origine, l'histoire du groupe de la cellulose est une retraite progressive de la région des procédés vitaux proprement dits, et que, pour rentrer dans cette région, ils doivent subir un procédé de décomposition immédiate, résultat d'une action extérieure. Cette réabsorption de tissus cellulosiques est un phénomène fréquent; le procédé par lequel le tissu est décomposé a le caractère d'une hydrolyse ordinaire; il est déterminé par des enzymes et s'adresse, par conséquent, à des celluloses susceptibles de désagrégations moléculaires. Les hémicelluloses (voy. précédemment) sont des composés de cet ordre, et se présentent surtout dans les tissus des graines, où elles servent de matériaux de réserve à l'origine de la croissance de l'embryon ou germination. Les celluloses plus résistantes et les celluloses composées sont naturellement destinées à des fonctions plus permanentes, et on les a traitées sous le terme de tissus permanents. Mais la permanence n'est que relative. Nous avons déjà essayé de suivre les changements et modifications que ces substances subissent pendant la vie normale de la plante : par exemple, on s'est occupé de la lignification comme d'une transformation chimique progressive des celluloses, différant probablement *ab initio* de celles du type normal; et l'on a résumé les faits en termes de constitution de ces composés, les montrant très réactibles et susceptibles de modifications dans diverses directions par des traitements de laboratoire.

Nous allons maintenant suivre le sort de ces substances dans les procédés ordinaires de la nature. Dans ces circonstances, à la « mort » succède une variété de procédés de corruption et de destruction. Ils sont en partie intrinsèques et en partie déterminés par les agents extérieurs; il y en a de deux espèces : procédés de décomposition et procédés de combinaison ou condensation qui sont d'habitude concomitants. On s'est déjà occupé des premiers. Ce sont des procédés de fermentation accompagnés de dégagement de produits gazeux. Les derniers comprennent une série de produits nombreux, comme : l'humus, les tourbes, les lignites et les charbons. Le caractère principal de cette série de produits de désagrégation des tissus des plantes est l'accumulation de carbone aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène. Ceci ressort des résultats suivants d'analyses élémentaires calculées dans tous les cas pour les substances libres de cendres (W. A. Miller, *Org. Chem.*, éd. 1869, 139-146).

	VIEUX CHÊNE	VIEUX CHÊNE en décomposition.	HUMUS provenant de chêne décomposé.		TOURBE	
					Dartmoor.	Vulcain.
C.....	50,20	53,50	54,0	56,0	59,73	59,57
H	6,08	5,16	5,1	4,9	5,91	5,96
O	43,74	41,34	40,9	39,1	31,82	32,38
N	»	»	»	»	2,54	2,09
Formule approchée (C,H,O)	$C^{34}H^{48}O^{22}$	»	»	»	$C^{20}H^{22}O^{8}$	»

Charbons.

	LIGNITE Bovey.	HOUILLE d'Écosse.	CANNEL de Wigen.	HOUILLE de Newcastle	ANTHRACITE.
C.....	67,85	78,46	82,29	87,97	91,87
H.....	5,76	8,11	5,68	5,31	3,33
O.....	23,39	13,73	8,31	6,72	3,01
N.....	0,58		2,18		0,84
Formule approchée (C,H,O)	$C^{27}H^{28}O^{7}$	$C^{25}H^{32}O^{3}$	$C^{26}H^{20}O^{2}$	$C^{45}H^{34}O^{2}$	$C^{40}H^{16}O$

Les charbons sont des agrégats chimiques de constitution totalement inconnue. Par certaines observations, cependant, ils se rattachent avec les premiers membres des séries précédentes; ainsi, ils forment des dérivés de substitution avec le chlore (Cross et Bevan, *Chem. News*, **44**, 185), et des produits acides jaunes par l'action de l'acide nitrique, de composition analogue à ceux que donnent les composés humiques naturels et artificiels. Les produits de distillation destructive (goudron de houille) qui, il est inutile de le dire, ont été soigneusement étudiés, jettent, il est vrai, une certaine lumière sur leur constitution; mais ils sont trop complexes pour permettre d'établir des relations définies avec les molécules parentes.

Composés humiques; humus. — Ces composés sont des constituants normaux de tous les sols où ils remplissent des fonctions importantes. Ils sont produits par la décomposition ordinaire des matières végétales enfouies. Ils ont en général des propriétés acides, et se dissolvent dans les alcalis en solutions brunes; ils possèdent les propriétés de composés non saturés et réagissent, en particulier, facilement avec les halogènes. Ils ressemblent beaucoup aux produits de décomposition des bois des forêts dans

vue est soutenue par Hofmeister (*Pflanzenzelle*) et Sachs; 2° la paroi des cellules se formerait directement par la conversion de la surface (*film*) extérieure du protoplasma en cellulose avec laquelle d'autres groupes peuvent être mélangés ou combinés (Schmitz, *Sitz. d. Niederrh. Ges. Bonn*, 1880). La conclusion est basée sur l'observation que le volume de protoplasma dans une cellule diminue *pari passu* avec l'augmentation de la paroi de la cellule et sur les phénomènes qui accompagnent l'épaississement des parois des cellules.

La distinction entre ces théories est cependant plutôt morphologique que chimique, et la vue exprimée dans le texte peut s'accorder avec ces deux théories du mode actuel de formation des parois des cellules.

(1) Nous n'avons pas eu connaissance de preuves spécifiques pour admettre que les celluloses soient non azotées *ab initio*. Il est possible qu'elles contiennent des résidus NH^2 dans les premières phases de la croissance.

Digitized by Google

les conditions ordinaires. Mulder a reconnu comme constituants principaux de ces mélanges l'acide géique $C^{20}H^{12}O^{7}$, l'acide humique $C^{30}H^{12}O^{6}$, et l'acide ulmique $C^{20}H^{14}O^{6}$. Ces noms et formules n'ont cependant qu'une valeur empirique. Des produits très voisins ont été obtenus dans la décomposition d'un grand nombre d'hydrates de carbone simples (sucres, etc.) et complexes (amidon, cellulose, etc.). Ceux que l'on obtient par une longue ébullition des sucres avec les acides dilués ont été consciencieusement étudiés par Sestini (*Gazetta*, **10**, **121**, 240, 355). Les produits sont de deux classes : *a*) solubles dans les alcalis, acide sacchulmique $C^{14}H^{10}O^{16}$; *b*) insolubles, sacchulmine $C^{14}H^{38}O^{15}$; tous les deux donnent cependant les mêmes produits de substitution avec les halogènes; voici quelques-uns de ces produits : dichloroxysacchulmide $C^{11}H^{8}Cl^{2}O^{6}$ (ou $C^{44}H^{32}Cl^{8}O^{24}$) et la sesquibromoxysacchulmide $C^{22}H^{18}Br^{3}O^{11}$ (ou $C^{44}H^{36}Br^{6}O^{22}$), produits très analogues à ceux qu'ont obtenus les auteurs avec les produits secondaires alcalins de la préparation de la pâte du sparte; en acidifiant et purifiant le précipité, on obtient un corps de composition constante, $C^{42}H^{48}O^{8}$, qui, par un traitement avec HCl et $KClO^{3}$, se convertit en un dérivé $C^{44}H^{46}Cl^{8}O^{20}$ (*J. Chem. Soc.*, **38**, 668; **41**, 94). Les acides ligniques décrits par Lange (voy. précédemment) et obtenus par l'action de solutions alcalines sur les bois ont aussi une composition similaire.

Par un traitement ultérieur (fusion) avec les hydrates alcalins, ces produits donnent des dérivés aromatiques, d'où l'on a retiré l'acide protocatéchique en grandes quantités (Lange, *loc. cit.*; Demel, *Monatsh.*, **3**, 769). Il faut cependant admettre que le groupe de tous ces produits est excessivement mal défini, et demande de nombreuses recherches pour établir des relations définies avec les hydrates de carbone d'où ils résultent.

Retournant à l'aspect de leur histoire naturelle, il est clair que les fonctions si diverses de ce groupe sont complétées d'une façon très remarquable par la propriété de condensation de carbones. A mesure qu'il est attaqué par les agents destructeurs, le résidu tend à constituer un composé de résistance croissante; et ainsi la chimie du règne végétal qui dépend, dans ses relations immédiates, des propriétés des dérivés polyhydroxylés de l'unité C^{6}, devient finalement une manifestation frappante des propriétés de l'atome de carbone même.

TROISIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE ET APPLICATIONS

La partie théorique qui précède éveillera chez le lecteur à l'esprit original et indépendant l'idée de nombreuses recherches. Les personnes accoutumées à l'appréciation d'essais sur des sujets analogues auront remarqué l'état d'imperfection de nos connaissances sur les celluloses et les celluloses composées; apprécier ces imperfections revient à posséder la clef du remède efficace, c'est-à-dire les recherches qui auront le plus d'importance pour le sujet. Mais l'esprit d'initiative et d'entreprise est rare en science, plutôt par suite de l'absence d'opportunité et de nécessité que par manque de capacité, et un des desseins des auteurs en écrivant ce traité a été d'encourager les recherches originales en ouvrant une région de *res publica naturæ* extrêmement riche en possibilités. Mais en outre l'étude de la cellulose implique un certain nombre de méthodes expérimentales qui font partie du bagage nécessaire à l'éducation générale du chimiste.

L'examen et la recherche au moyen du microscope sont par conséquent le complément nécessaire à l'étude chimique des substances végétales.

Dans les pages suivantes, nous attirons justement l'attention sur ces différentes méthodes expérimentales; ces méthodes ont été décrites dans leurs caractères généraux dans les chapitres antérieurs; et même dans la suite, nous ne nous attarderons pas à la description minutieuse de détails pratiques, référant le lecteur pour ceux-ci à la littérature courante.

Notes de laboratoire et recherches.

Morphologie de la cellulose. — L'étude de la cellulose et des fibres de plantes entraîne à chaque instant des questions de forme et de structure; par exemple : la forme et les dimensions d'une cellule individuelle, et la structure du tissu dont elle est un élément.

L'étude histologique de structure détaillée est traitée dans les manuels sur le microscope. La structure et l'élaboration des tissus des plantes; l'anatomie des tiges exogènes et endogènes se trouve décrite dans les traités de botanique qu'il faut consulter. La botanique physiologique de Goodale (Ivison, New-York) est surtout à recommander.

Les ouvrages les plus importants qui s'occupent spécialement de la structure détaillée des fibres des plantes sont : Wiesner, *Mikroscopische Untersuchungen* (1872), *Die Rohstoffe des Pflanzenreichs* (1873); Vétillart, *Études sur les fibres végétales textiles* (Paris, 1876). On trouvera aussi d'utiles renseignements dans *Spon's Encyclopedia of the useful arts*, articles : VEGETABLE FIBRES et INDIAN FIBRES AND FIBROUS SUBSTANCES (Cross, Bevan et King, Londres).

Comme application intéressante de la méthode microscopique, l'étudiant pourra semer du lin et examiner la tige à des intervalles pendant la croissance en notant le développement du liber — qui constitue le lin du commerce — et la relation de structure avec le bois et l'écorce.

Monter comme préparations à conserver la cellulose type qui sert à faire le papier : coton, lin, chanvre, bois, sparte et paille. Noter les dimensions et les caractères typiques. Étudier les photomicrographies des matières brutes, et un résumé des méthodes photographiques dans *Indian Fibres*, p. 15.

Blanchiment ou séparation de la cellulose des fibres brutes. — Prendre le lin et le jute comme substances brutes types.

Lin. — Extraire la fibre dans un appareil à extraction continue (Soxhlet), avec des dissolvants de

Digitized by Google

matières grasses — c'est-à-dire alcool-éther. Faire ces essais quantitativement, et pour l'étude des propriétés de l'extrait cireux, voy. Cross et Bevan, *J. Chem. Soc.*, **57**, 196.

Faire bouillir le résidu de l'extraction pendant une heure avec une solution de 2 % de NaOH. Rechercher dans la solution les composés pectiques, noter leurs propriétés. Laver, puis blanchir la fibre avec une solution de 0,5 % d'hypochlorite de sodium ; laver, traiter par l'acide sulfureux, laver, sécher et peser. — Noter que la fibre, bien qu'incolore, a une apparence noirâtre. Faire bouillir une seconde portion comme précédemment, laver, et faire digérer pendant quelques heures dans de l'eau de brome. Laver et faire bouillir avec une solution de carbonate de sodium. Laver et traiter de nouveau par l'eau de brome. Répéter jusqu'à ce que l'on obtienne de la cellulose blanche brillante. Noter la désagrégation graduelle des portions ligneuses (pousses) qui adhèrent à la fibre.

Fibre du jute. — Faites bouillir 15 minutes dans une solution de 1 % de NaOH ; lavez, pressez et exposez au chlore gazeux pendant une heure. Notez la formation de dérivés non cellulosiques chlorés jaunes. — Lavez et placez dans une solution de 2 % de sulfite de sodium. Portez à l'ébullition, ajoutez un peu de soude. Lavez, et traitez la cellulose résiduelle par l'acide sulfureux. Lavez, séchez et pesez.

Bois de pin. — Prenez des copeaux et procédez comme avec le jute, en répétant l'action du chlore jusqu'à ce que la cellulose obtenue soit pure.

Comparez ces méthodes de laboratoire avec celles des blanchisseries (coton, lin) et les procédés de fabrication de « pâte » à papier ; pour ces derniers, voyez les manuels courants, plus spécialement *Chemistry of Paper Making* (Griffin et Little, New-York, 1894).

Notez la relation du lustre et de l'aspect extérieur avec la structure intime.

Méthode de combustion rapide. — Étudiez la méthode de combustion avec l'acide chromique en présence d'acide sulfurique (Cross et Bevan, *Journ. Chem. Soc.*, **53**, 889).

Constituants inorganiques ou cendres. — Brûlez quelques échantillons de cellulose pure et de matières brutes et dosez les cendres. Remarquez que les cendres constituent un squelette inorganique de la fibre. Imprégnez un tissu de coton (mousseline) de solutions de chromate d'ammoniaque, d'acétate d'aluminium, d'acétate de magnésium ; séchez et brûlez. Notez que les cendres obtenues ont conservé la structure primitive du tissu. C'est par un procédé analogue que l'on fabrique les « manchons » des lampes à incandescence ; on emploie pour cet usage des oxydes ou terres de métaux rares.

Prenez du papier à filtrer ou papier buvard ordinaire ; dosez les cendres, et faites digérer une autre portion dans de l'acide fluorhydrique placé dans un vase en plomb ou en platine.

Lavez avec de l'eau distillée, séchez et déterminez les cendres. Elles seront beaucoup réduites, ce qui provient du déplacement de la silice et des composés siliciés. Les cendres des matières cellulosiques brutes, notamment des pailles, sont bien plus élevées que pour les celluloses blanchies.

La proportion de silice y est surtout élevée. On affirmait fréquemment dans les anciens manuels qne la rigidité des pailles était due à ce dernier composé ; mais des cultures spéciales en l'absence de silice donnent une paille d'apparence et de rigidité normales. Les propriétés de structure de ces tiges doivent donc être attribuées à leurs constituants organiques.

Hydratation et déshydratation. — Pour une étude des types d'hydratation et de déshydratation appliqués à la chimie spéciale des hydrates de carbone, l'on devra consulter un article de Baeyer, *Ueber der Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gährüng* (*Ber.* 1870, 363) ; ou à sa traduction par Armstrong (*Journ. Chem. Soc.*, **9**, 331).

L'*absorption*, les *phénomènes osmotiques et capillaires*, résultant de l'action de la cellulose sur les solutions aqueuses, devraient être étudiés avec soin. Il reste un grand nombre de travaux à faire sur ce sujet. Que le commençant se familiarise avec les méthodes de Pfeiffer pour déterminer les pressions osmotiques, ainsi qu'avec les conséquences du phénomène de l'osmose sur la théorie des solutions.

Dissolution de la cellulose. — Préparez des dissolutions de coton et d'autres celluloses au moyen du chlorure de zinc. Pour dissoudre une partie de cellulose, prenez 4-5 parties de $ZnCl^2$, dissolvez-les dans 5-7 parties d'eau, ajoutez la cellulose et chauffez au bain-marie dans une capsule en porcelaine. Remuez de temps en temps et remplacez l'eau à mesure qu'elle s'évapore.

Précipitez la solution : 1° en la versant dans de l'eau. Lavez pour enlever tout le sel de zinc, séchez et pesez. Brûlez la cellulose et déterminez le résidu de ZnO.

2° Versez dans de l'acide chlorhydrique dilué. Le précipité est formé d'hydrate de cellulose sans ZnO. Lavez bien, séchez et pesez.

Comparez avec la cellulose originale, et montrez que la molécule est hydratée. Contrôlez en examinant si la solution où la cellulose a été précipitée renferme des produits d'hydrolyse.

3° Précipitez en introduisant la solution en filet mince dans de l'alcool ; ou étendez la solution visqueuse sur une lame de verre ; plongez le tout dans de l'alcool et détachez la pellicule continue de composé cellulosique. Faites digérer avec HCl.Aq pour déplacer ZnO. Lavez et déshydratez par un long contact avec l'alcool.

Il est intéressant de suivre au microscope l'action de la solution de chlorure de zinc. Les fibres de coton sont montées dans la solution concentrée entre des lames de verre reposant sur une surface chaude pour leur communiquer une température de 80-90°. Examinez de temps en temps sous de faibles et sous de forts grossissements, en notant le progrès de la désagrégation, le gonflement et la rupture des parois des cellules. On peut différencier davantage au moyen de l'iode. Pour appliquer l'iode sans précipiter la cellulose dissoute, il est nécessaire, après avoir dissout l'iode dans un peu d'iodure de potassium comme d'habitude, de diluer avec une solution de chlorure de zinc à 40 %. Une goutte de cette solution peut s'ajouter sur la lame de verre sans affecter la cellulose autrement qu'en colorant les résidus fibreux.

Les solutions ammoniacales diluées d'oxyde cuivreux sont sans action sur la cellulose. Une démonstration intéressante de la différence entre les oxydes cuivreux et cuivrique, à cet égard, peut se faire de la manière suivante : on prépare du chlorure cuivreux par l'action de l'acide chlorhydrique

Digitized by Google

sur le cuivre en ajoutant par petites quantités du chlorate de potasse. Le chlorure est lavé avec de l'eau ne renfermant pas d'oxygène en dissolution, et, après le repos, on dépose quelques cristaux humides sur du papier à filtrer que l'on introduit ensuite dans une bouteille munie d'un bouchon en caoutchouc. Celui-ci est traversé de tubes en verre, qui permettent, en faisant passer un courant de gaz d'éclairage, de chasser tout l'air. Cela fait, au moyen d'un entonnoir à robinet dont la tige traverse le bouchon, on introduit un peu d'ammoniaque. On n'observe aucun changement. Si l'on arrête alors le courant de gaz, et fait passer de l'air dans l'appareil, une réaction commence aussitôt ; il se forme une solution ammoniacale bleue du composé cuprique dans laquelle la cellulose se dissout. On peut naturellement varier la manière dont cette expérience a été décrite.

Sur la théorie de l'action des dissolvants de la cellulose, lire un article des auteurs (*Bull. Soc. Chim.*, 1893, 295).

Xanthate de cellulose. — Pour préparer la solution de thiocarbonate de cellulose dans les laboratoires, il est préférable de faire usage de cellulose de « chiffon » (coton ou lin) désagrégés par le procédé du « battage » dans une fabrique de papier et qu'il est facile de se procurer. Si la cellulose est humide, on peut la sécher à l'air avant de la traiter par la solution de soude à 15 %. Pour bien mélanger la cellulose et la lessive alcaline, on peut les triturer dans un mortier en quantités telles que l'alcali-cellulose contienne finalement :

Cellulose, 100 ; soude caustique (NaOH), 45 ; et eau 250-300 ; ou bien on peut traiter la cellulose par un excès de solution de NaOH 15 % ; après un contact de quelque temps, on laisse égoutter la cellulose sur un filtre perforé en zinc, et on presse jusqu'à ce qu'elle retienne environ trois fois son poids de solution.

Comme le procédé du « mercerisage » demande quelque temps pour être complet, il est avantageux d'abandonner la cellulose humectée d'alcali dans un flacon fermé pendant deux ou trois jours, avant de la soumettre à la réaction dissolvante. Cette réaction procède spontanément à la température ordinaire ; l'alcali-cellulose et le sulfure de carbone (40 p. 100 parties de cellulose), sont disposés dans un flacon à l'émeri ; on agite vigoureusement une ou deux minutes, puis abandonne pendant deux ou trois heures. La masse jaunâtre formée est recouverte d'eau ; on laisse ainsi plusieurs heures, puis on agite vigoureusement avec de l'eau, en quantité calculée pour obtenir une solution de cellulose de concentration désirée.

On peut suivre la réaction sous le microscope, en examinant la fibre de temps en temps. La rupture des parois et des cellules est précédée d'une exagération des détails de structure de la fibre qui est utile pour différencier la cellulose de coton de celle d'autres types.

Le produit solide se précipite de la solution brute de thiocarbonate sous la forme d'un hydrate gélatineux au moyen de divers liquides ou solutions « neutres » déshydratantes, dont les plus convenables sont l'alcool et une solution de sel, et le mode d'opérer peut être varié de la façon suivante :

1° *Alcool.* — On peut verser la solution dans une cuvette à développer les photographies ; la hauteur du liquide est par exemple 3 à 4 millimètres : on ajoute alors de l'alcool fort, on recouvre avec une plaque de verre et on met de côté. La coagulation de la cellulose procède graduellement, et après quelque temps on obtient une masse compacte de couleur verdâtre, les produits secondaires de la réaction ayant été dissous par l'alcool.

Ou bien on peut faire arriver la solution en filets minces dans de l'alcool, ce qui précipite le xanthate de cellulose hydraté sous forme d'un fil gélatineux continu. Dans ce cas, il est avantageux d'ajouter un peu d'alcool à la solution, ce qui peut se faire sans causer la précipitation du xanthate qui est soluble dans l'alcool dilué. Une telle solution est plus sensible à l'action ultérieure de l'alcool et facilite la précipitation en fils minces et uniformes.

2° *Saumure.* — La solution préparée avec le sel du commerce doit être débarrassée de magnésie en le traitant par du carbonate de soude et filtrant. On peut effectuer la précipitation comme on l'a décrite sous 1°, ou encore recouvrir une surface quelconque de la solution brute, et précipiter le xanthate sur cette surface par immersion dans la saumure. Le xanthate, purifié par l'un quelconque de ces procédés, peut être redissout dans l'eau, et précipité à nouveau par le même traitement. A chaque nouvelle précipitation, le rapport de l'alcali et du soufre à la cellulose du produit se trouve considérablement diminué.

Le xanthate précipité, traité par des solutions de sels convenables des métaux lourds, forme le xanthate de cellulose et du métal lourd.

On peut régénérer la cellulose de sa solution de xanthate de différentes manières : *a*) on abandonne la solution dans un récipient convenable pendant quelques jours ; *b*) on peut la chauffer à 80-90° au bain-marie ; *c*) on l'étend sur une plaque de verre ou sur une autre surface, et on sèche à 60° C., puis on chauffe finalement quelques minutes à 100°.

On lave les masses ou pellicules obtenues pour déplacer les produits alcalins secondaires ; la cellulose est ensuite blanchie, si c'est nécessaire, avec une solution diluée d'hypochlorite de soude (0,5-1,0 % NaOCl). La solution est susceptible de nombreux usages dans les laboratoires ; citons les suivants :

1° *Dans l'examen microscopique.* — Dans la préparation des fibres pour les couper en sections transversales, on peut les traiter par la solution visqueuse pour en faire une espèce de cordon ; la cellulose est ensuite régénérée spontanément ou d'une autre façon. Ce cordon peut se couper avec ou sans microtome, ou encore il est possible de l'entourer complètement de cellulose en le plongeant dans une solution visqueuse et coagulant. Dans quelques cas, la solution brute peut servir ; dans d'autres, on doit d'abord la décolorer (et la neutraliser) par un traitement à l'acide sulfureux.

2° Dans les expériences de diffusion (osmose), la cellulose récupérée s'emploie dans la préparation de membranes ou diaphragmes, soit seule, soit, pour former des diaphragmes composés, en recouvrant du papier ou un tissu avec la solution épaisse et « fixant » la cellulose par une des méthodes décrites.

On peut espérer des résultats importants d'une étude de transmission osmotique à travers cette forme de cellulose.

Le passage des cristalloïdes à travers la cellulose, surtout sous ces formes hydratées, semble être d'une rapidité exceptionnelle.

Notes théoriques. — Dans certains essais, on a régénéré la cellulose de solutions de thiocarbonate préparées avec des poids connus de cellulose pure

Digitized by Google

de coton, soit spontanément, soit par d'autres méthodes; puis la cellulose a été soigneusement purifiée et pesée. La quantité de cellulose récupérée est légèrement supérieure à la quantité dissoute. On peut donc admettre que dans ce traitement la molécule ne subit pas de désagrégation permanente, et il est même probable que la cellulose en dissolution possède un poids moléculaire très élevé. Contrairement à ce qui se produit dans le traitement alcalin, on a trouvé que la dissolution dans le chlorure de zinc, plus spécialement en présence d'acide chlorhydrique, est accompagnée d'une hydrolyse progressive de la molécule avec formation de produits solubles.

Il est donc évident que l'*hydratation* de la cellulose n'a rien de commun avec son *hydrolyse*; la molécule de cellulose semble posséder une capacité indéfinie de se combiner avec l'eau et de subir une série très étendue de changements d'hydratation sans que la constitution fondamentale soit altérée.

On considère généralement la cellulose comme un dérivé *condensé* présentant plus ou moins d'analogie avec l'amidon. Mais sous le rapport de la résistance à l'hydrolyse, il y a une différence marquée et très importante dont l'interprétation pourrait servir sans doute à l'établissement d'un type constitutionnel spécial pour les celluloses.

Nous écrivons l'unité de la cellulose $C^6H^{10}O^5$, rappelant qu'elle ne représente que les faits empiriques de sa composition élémentaire. Il est naturellement évident qu'au moins un des atomes d'oxygène se trouve dans la molécule sous forme d'oxygène carbonyle. De plus, nous pouvons considérer les radicaux constituants de la molécule comme groupés autour de CO, centre négatif, et de CH^2, centre positif. La cellulose, comme d'autres *hydrates de carbone*, manifeste ce caractère de polarité dans de nombreuses réactions. En particulier, la réaction du thiocarbonate est localisée par les groupes OH les plus négatifs, c'est-à-dire voisins de CO et qui sont maintenus en combinaison par l'alcali employé au mercerisage ou à la formation d'alcali-cellulose.

Le phénomène accompagnant le mercerisage indique une hydratation considérable de la cellulose (combinaison avec l'eau), accompagnée de l'entrée de groupes alcalins. Cet état gélatineux de l'hydrate d'alcali-cellulose coïncide avec les particularités des premières phases du procédé de dissolution des celluloïdes. Pour être complet, le procédé exige, dans ce cas, l'action additionnelle du sulfure de carbone, agissant évidemment comme un groupe acide. Il est certainement intéressant de noter, comme nous l'avons déjà fait remarquer, que tous les dissolvants de la cellulose (qui la dissolvent telle) possèdent un caractère salin, et forment, probablement avec la cellulose, par combinaison réciproque avec ses groupes acides et basiques, des composés analogues aux sels doubles. Cependant, nous ne pouvons pas suivre le mécanisme réel de la dissolution. La théorie moyenne des solutions dans les mains les plus expérimentées se borne à la recherche de l'état moléculaire des substances *en* dissolution; et, dans le cas des électrolytes, il est suffisamment établi que la solution est accompagnée de dissociation en *ions*.

On peut très bien admettre cette vue dans la discussion des phénomènes de dissolution des hydrates de carbone. Les termes inférieurs de la série présentent en solution, dans la plupart des cas, une sensibilité extrême à l'action des acides et des bases et forment des composés *moléculaires* avec nombre de sels, comme les chlorures de sodium et de calcium — que l'on peut fort bien considérer comme des sels doubles. Ceci indique un caractère salin de la molécule en solution. Le phénomène de la fermentation alcoolique fait aussi conclure dans le même sens. La décomposition d'une molécule de dextrose en alcool et acide carbonique présente les caractères d'un dédoublement électrolytique, et il est juste de supposer que la molécule manifeste déjà, en solution aqueuse, une *tendance*, une *force* dans la direction où le clivage doit finalement avoir lieu. Il est aussi raisonnable d'admettre une *polarisation* analogue pour la solution de cellulose; et la réactivité de la cellulose régénérée de ses dissolutions s'explique si l'on admet que cette polarité est retenue dans une certaine mesure.

Par rapport aux hydrates de cellulose et à la puissance extraordinaire de la cellulose de solidifier l'eau, il semble que la cellulose possède la propriété d'absorber elle-même l'*énergie de condition* de l'eau.

Il serait important de déterminer les constantes physiques — volume et tension de vapeur — de l'eau, sous la forme d'une série d'hydrates définis de cellulose.

Benzoates de cellulose. — Ces réactions n'ont été étudiées que dans les conditions ordinaires de température, conditions sous lesquelles il y a une perte considérable du chlorure anhydre sous l'influence de l'alcali. Ceci empêche la réaction synthétique directe entre la cellulose et les radicaux benzoyle, et cause des variations marquées dans le produit. La réaction est forcément difficile à contrôler, surtout dans le cas des alcali-celluloses insolubles; elle demanderait une nouvelle recherche systématique partant de ce point de vue et qui aboutirait à la formation de produits définis et uniformes; autant, du moins, qu'il est possible dans une réaction où le produit primitif et son dérivé sont tous deux insolubles dans le milieu où cette réaction se passe.

Les conditions à varier d'une façon systématique sont : 1° la température : la réaction devant avoir lieu à la limite inférieure de température; 2° les conditions du mercerisage : on favoriserait sans doute la réaction en remplaçant une certaine proportion d'hydrate de soude par de l'oxyde de zinc; et 3° le milieu liquide. Il y a, naturellement, une hydrolyse rapide du chlorure de benzoyle par la solution de soude; et différents moyens se présentent pour retarder cette réaction secondaire.

La précipitation, sous forme de benzoates, des modifications de cellulose solubles dans les solutions alcalines, est, sans doute, susceptible de rendre de nombreux services; mais, avant que cette méthode puisse s'appliquer à l'étude de substances et de mélanges de constitution plus ou moins connue, il est nécessaire de caractériser les produits obtenus avec les celluloses normales. Il y a, dans les tissus des plantes, un groupe très étendu de substances possédant les propriétés extérieures des celluloses résistantes ou celluloses propres, mais qui se dissolvent facilement dans les alcalis. Dans le cours d'une analyse immédiate ordinaire, on les désigne d'habitude sous le titre de *matières extractives non azotées*, ce qui n'est qu'une description bien vague.

Nous avons vu que les modifications hydratées de la cellulose normale sont elles-mêmes solubles dans les solutions alcalines et il semblerait que sous cet état elles sont généralement plus réactives.

Les propriétés de ces hydrates suggèrent deux problèmes pratiques : 1° sont-ils attaqués dans le

Digitized by Google

procédé de la digestion animale? et 2° comment peut-on limiter les procédés de fabrication du papier pour isoler la cellulose des substances fibreuses complexes, afin de prévenir la dissolution des celluloses déjà hydratées dans la matière brute ou tendant à passer sous ces modifications?

L'étude de ces questions sera beaucoup facilitée par une méthode de séparation des celluloses solubles de leurs solutions. Les benzoates permettent de pouvoir effectuer une telle séparation et invitent les recherches à ce point de vue aussi bien que pour leur intérêt théorique même.

Acétates de cellulose. — La *suppression* des groupes OH de la cellulose est mise en évidence par l'absence de réaction avec l'anhydride acétique à l'ébullition; les composés polyhydroxylés s'acétylent d'habitude dans ces conditions, certains réagissent déjà même avec l'acide acétique. Nous trouvons une explication de ce phénomène dans la constitution de nature saline ou éthérée de la cellulose qui se manifeste dans nombre de ses réactions. Il est probable que les groupes OH de fonction opposée exercent une action répressive réciproque; et l'anhydride acétique étant un agent condensant est impuissant à libérer les groupes OH dans les conditions où ils peuvent réagir.

D'autre part, la présence de certains réactifs en proportions relativement faibles suffit pour troubler l'équilibre; il en résulte une réaction. Une température élevée détermine aussi la réaction, et évidemment pour la même raison, c'est-à-dire que l'équilibre de la molécule ne subsiste que dans une certaine limite de conditions.

Pour ces raisons, l'on peut se demander si l'on peut obtenir des acétates de cellulose dans le sens strict de ce mot. Cependant, on peut obtenir des acétates qui satisfont à la définition générale — *à priori*, — c'est-à-dire qu'ils donnent, par saponification, un hydrate de carbone ayant les caractères négatifs de la cellulose, contrairement à d'autres acétates qui, bien que préparés avec la cellulose, donnent, par saponification, un hydrate de carbone plus ou moins soluble dans les solutions alcalines et réduisant CuO.

Papier parchemin. — L'étudiant devrait faire quelques observations soignées sur cette réaction. On se sert de papier non collé (papier à filtrer ordinaire). On dispose l'acide dans une cuvette photographique de dimension convenable. On immerge la feuille de papier, puis, après un contact suffisant, on la transfère immédiatement dans de l'eau où on la laisse pendant quelque temps. Finalement, on lave dans un courant d'eau jusqu'à neutralité. Les feuilles ont dû être pesées avant le traitement, et on détermine l'humidité d'une portion du même papier. Il est aussi nécessaire d'estimer la cellulose dissoute pendant le procédé; pour cela, on traite l'acide et les premières eaux de lavage. On les mélange et on dose le dextrose formé par ébullition du liquide; ou bien on évapore la solution saturée avec de la chaux et on détermine le carbone total par la méthode de combustion avec CrO^4 et H^2SO^4.

On peut, de plus, examiner le produit au point de vue de : 1° sa perte de poids par ébullition avec les solutions alcalines diluées; 2° son pouvoir réducteur sur CuO en présence d'alcalis (liqueur de Fehling); et 3° son degré d'acétylation qui est la mesure des groupes OH rendus *libres* ou réactibles par le procédé. Une série d'observations systématiques embrassant ces différents points serait une contribution utile à notre connaissance du sujet.

Action de l'acide nitrique sur les papiers. — L'étudiant devrait lire l'article de Francis (*J. Chem. Soc.*, **47**, 183) et répéter ses observations pour durcir le papier à filtrer par ce procédé.

Préparation de l'hydrocellulose. — Cette réaction peut aussi être étudiée quantitativement. On expose à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, dans un récipient clos, un poids donné de tissu de cellulose blanchie et pure, de préférence sous la forme de chiffon. La réaction est complète quand le tissu tombe en poussière sous la moindre pression. Il peut, cependant, être lavé sous la forme de tissu qu'il retient suffisamment, malgré la désagrégation subie, pour résister à un courant d'eau admise avec soin à la partie inférieure du récipient. On peut sécher et peser le produit pur, puis déterminer ses propriétés et réactions.

L'étudiant devrait transformer le produit en nitrates correspondants. Une partie du produit (séché à 105° C. et refroidi dans une atmosphère sèche) est introduite lentement dans 5 parties d'acide nitrique concentré (HNO^3 incolore, de densité 1,5). On peut traiter la solution gommeuse de plusieurs manières pour séparer les différents produits.

a) On peut diluer avec une faible proportion d'eau ajoutée graduellement, de façon à maintenir le produit dissous : la solution est ensuite répandue sur une plaque de verre et l'acide évaporé dans un courant d'air libre à la température de 40° C. Le produit est alors lavé et se détache du verre sous la forme d'une pellicule.

b) La solution concentrée ou quelque peu diluée peut être versée dans de l'eau ou être déposée sur une plaque de verre que l'on plonge dans de l'eau contenue dans un récipient.

c) La précipitation peut s'effectuer au moyen d'acide sulfurique; — cet acide est introduit goutte à goutte dans la solution concentrée, ou bien cette dernière est versée dans l'acide sulfurique. Dans les deux cas, le mélange doit s'effectuer sans élévation sensible de température.

Préparation et diagnose des oxycelluloses. — L'étudiant de la technologie de la cellulose trouvera nécessaire d'étudier les articles originaux (*loc. cit.*) et de répéter les démonstrations expérimentales qu'ils indiquent, sur la formation de ces oxycelluloses et les méthodes pour identifier leur présence dans les tissus textiles.

Il est à noter que les celluloses ordinaires du groupe du coton blanchies donnent toutes une petite quantité de furfural (0,3-1,0 %) par ébullition avec l'acide chlorhydrique ($d = 1,06$), ce qui indique la présence d'une oxycellulose en quantité proportionnée. Il semble aussi probable que l'augmentation de réactivité du coton blanchi soit due à la formation d'oxycellulose.

Étude des méthodes de blanchiment. — L'étudiant comparera l'action du permanganate de potassium et de l'hypochlorite de soude — au point de vue de l'effet du blanchiment et de la consommation relative d'oxygène. Il faut noter que le permanganate (c'est-à-dire Mn^2O^7) est désoxydé en bioxyde MnO^2 dont l'hydrate brun se dépose sur la cellulose; l'intensité de la couleur est donc une mesure de l'oxydation qui a eu lieu soit en général, soit localement. L'oxyde se déplace en traitant après lavage, pour enlever l'alcali libéré, par une solution d'acide sulfureux, la réaction produisant de l'acide dithionique. Après la disparition de l'oxyde

Digitized by Google

brun, on constate aussitôt le blanchiment produit par l'oxydation.

Tandis que l'action des permanganates sur la cellulose se réduit nécessairement à une oxydation pure et simple, les hypochlorites peuvent agir de deux manières différentes : 1° ils produisent une oxydation ; 2° une chloruration. Cette dernière est faible en général, et dépend de la température de la solution ainsi que de la base unie à l'acide hypochloreux. Voyez quelques considérations sur la chimie du blanchiment à l'hypochlorite : *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1890).

Formation d'acide acétique au moyen de la cellulose. — Lire la relation d'une étude systématique sur ce sujet, faite par J.-F.-V. Isaac et les auteurs (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1892).

Les rendements maximum de 30-40 % obtenus dans les conditions les plus favorables sont l'indice de la présence d'un *résidu* $CO\text{-}CH^2$ dans la molécule de cellulose, source de l'acide acétique.

Fermentations hydrolytiques de la cellulose. — Il est naturel que les composés chimiques destinés à transmettre, accumuler et en général transformer la forme d'énergie qu'il nous faut exprimer par le terme un peu vague de *force vitale*, doivent présenter une constitution essentiellement plastique.

La sensibilité particulière du groupe des hydrates de carbone à la fermentation et à d'autres décompositions n'est pas suffisamment expliquée par la formule constitutionnelle qu'on leur assigne.

Distillation destructive. — *Notes théoriques.* —. Une considération attentive des faits nous donnera une idée des conséquences possibles de l'application ou de l'addition de chaleur aux composés de cette classe. Il est avant tout nécessaire de rappeler la distinction générale de la constitution de la matière envisagée d'une part au point de vue purement chimique et d'autre part au point de vue physico-chimique.

Au point de vue chimique, la cellulose est un composé $(C^6H^{10}O^5)^n$ formés de groupes constituants $-CO\text{-}CH^2\text{-}CHOH-$ arrangés d'une certaine manière en unités comprenant 6 C, et ces unités sont à leur tour groupées pour former une configuration spéciale, qui, établie, représentera la constitution moléculaire de la cellulose. L'énergie intrinsèque ou interne du composé correspond à cette dernière. On l'exprime en bloc — thermochimiquement — comme la *chaleur de formation*, qui dans le cas des composés du carbone est la différence entre la somme des chaleurs de combustion des constituants et la chaleur de combustion du composé lui-même, exprimée en unités arbitraires de masse, d'habitude le gramme, et rapportée à la molécule. Les méthodes de détermination des chaleurs de combustion sont nécessairement sujettes à des erreurs d'observations assez grandes ; cependant, même avec des méthodes plus exactes, le nombre des calories dégagées par la combustion d'une molécule-gramme d'un composé ne possède qu'une valeur statistique et empirique, même si l'on considère des composés en relation dans différentes séries.

Quelle que soit la signification de la constante de l'énergie que nous considérons comme associée avec chaque configuration spéciale de matière, il est évident que tous les composés qui nous sont familiers représentent un équilibre de matière et d'énergie dans les conditions d'observation ; et comme une combinaison est généralement accompagnée d'une perte d'énergie, inversement l'introduction d'énergie implique une décomposition ou tendance à la décomposition. L'introduction d'énergie sous la forme d'un courant électrique comme dans l'électrolyse est d'ordinaire accompagnée de décompositions plus ou moins simples, par conséquent plus ou moins faciles à suivre. D'autre part, les effets de la chaleur se compliquent de recombinaisons des produits entre eux, plus spécialement aux températures élevées ; aussi est-il difficile de distinguer les produits primaires des secondaires.

On peut considérer, d'une manière générale, les composés saturés de poids moléculaires faibles comme produits directs de la décomposition ; ce sont : l'eau, les oxydes de carbone, le méthane, l'alcool méthylique, les acides formique, acétique, etc. Les composés volatils, hydrocarbures et dérivés, contenant des noyaux C-H non saturés, résultent du réarrangement des groupes composant les celluloses primitives ; ce sont les oléfines et hydrocarbures aromatiques, le furfural, les phénols, les dérivés aromatiques méthoxylés, etc. ; le résidu du procédé — charbon — représente la limite extrême de la condensation des chaînes de carbone.

Un caractère général important de cette décomposition et qui la rapproche des décompositions que déterminent l'électrolyse et la fermentation de composés de constitution analogue, est l'accumulation de l'hydrogène dans une direction et celle de l'oxygène dans l'autre. Ainsi, d'un côté, nous avons le méthane et un grand nombre de composés contenant les groupes CH^3 et $O.CH^3$, et d'autre part nous trouvons CO et CO^2.

L'acide acétique représente un équilibre intermédiaire de CH^4 et de CO^2. Nous avons déjà vu que l'introduction d'hydrates alcalins modifie le caractère de la décomposition au point que l'acide acétique devient un produit principal ; les autres composés formés étant l'acide oxalique, plus oxydé (à côté de CO^2), dont la formation est pour ainsi dire *équilibrée* par celle d'hydrogène. Les considérations précédentes peuvent, d'une façon générale, s'appliquer à l'étude des problèmes complexes de dissociation qu'offre la distillation sèche.

Constitution de la cellulose. — *Notes théoriques.* — Il est, peut-être, un peu tôt pour approcher le problème de la constitution de la cellulose, puisque jusqu'à présent la molécule de la cellulose est pour ainsi dire une quantité inconnue.

Il est intéressant d'étudier d'abord les recherches en vue d'élucider la structure de la molécule d'amidon, notamment les travaux de O'Sullivan (*Journ. Chem. Soc.*, 1872), de Brown et Aforris (*Ibid.*, 1889, 449-452) et de Lintner et Düll (*Ber.*, **26**, 2533).

Ces recherches sont basées sur l'étude de la dissection hydrolytique de la molécule qui se dédouble finalement en maltose si l'on emploie l'invertose, ou en dextrose si l'hydrolyse s'effectue au moyen d'acides, les termes intermédiaires formant des dextrines incristallisables. Grâce à la relation simple des produits de décomposition avec la molécule originale, on est en droit de conclure que l'amidon représente un agrégat de grandeur moléculaire considérable, les groupes constituants C^6 étant réunis au moyen d'oxygène. D'ailleurs, les expériences montrent que l'amidon appartient au type constitutionnel des bioses (comme par exemple le sucre de canne et le maltose) et des trioses (comme le mélitriose). La combinaison de deux résidus glucosiques pour former un biose a lieu de deux manières, ou bien un seul ou bien deux

Digitized by Google

groupes types CO prennent part à la condensation; dans le premier cas (celui du maltose), le groupe carboxyl libre détermine les propriétés aldéhydiques qui disparaissent dans l'autre cas (celui du saccharose) en même temps que le second groupe CO.

Dans l'amidon, la liaison des résidus de glucose est du type dicarbonyl; aussi il ne réagit pas avec la phénylhydrazine et ne réduit pas la liqueur de Fehling. Les liaisons carboxyles de l'amidon disparaissent successivement pendant l'hydrolyse, le procédé étant analogue à celui que l'on constate avec le triose mentionné plus haut, qui se dédouble d'abord en mélitriose et fructose, le premier se décomposant ensuite en glucose et galactose (Scheibler et Mittelmeier, *Ber.*, **26**, 2930).

La composition empirique de la cellulose est identique à celle de l'amidon $[(C^6H^{10}O^5)^n]$ et c'est également un assemblage de groupes hexoses; mais pour se décomposer en ceux-ci la cellulose exige un traitement énergique : la dissolution dans l'acide sulfurique concentré.

Pour donner toute leur valeur à ces différences caractéristiques, il faudrait admettre des différences correspondantes dans la configuration moléculaire.

Le problème doit ensuite être envisagé au point de vue de la fonction des groupes réactibles de la cellulose. Il faut se rappeler que la chimie du carbone est surtout une chimie de *fonctions*. L'idée de la fonction chimique n'a crû que lentement avec l'étude des éléments inorganiques, et à la vérité même avec l'étude des composés du carbone aussi longtemps qu'elle se limitait aux individus et aux groupes plus ou moins isolés. C'était une chimie de sauts et de lacunes.

Dans la chimie (organique) moderne, au contraire, les composés du carbone se présentent en séries étendues dont les termes offrent des différences périodiques régulières et sont par conséquent en relations (organiques). Ces différences sont de deux espèces : 1° les groupes réactibles (CO,OH, etc.) peuvent varier en nombre et en position; 2° la configuration du groupe substantif (C^mH^m) varie (hydrocarbures aliphatiques, cycliques, condensés, etc.). La détermination des variations ou réactivités correspondant aux fonctions est une partie importante de toute recherche; ces réactions fonctionnelles sont, en particulier, indiquées au commencement de chaque chapitre du grand ouvrage de Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*, et pour les hydrates de carbone dans la monographie de Tollens, *Die Kohlenhydrate* (Breslau, 1888).

L'étude comparée des réactions de la cellulose et de l'amidon et en général des saccharo-colloïdes est intéressante et féconde.

La cellulose est plus résistante que l'amidon à l'hydrolyse et à l'acétylation et se prête en outre à la réaction très caractéristique du thiocarbonate; ces différences dépendent d'une part des fonctions différentes des groupes OH et d'autre part de la liaison des unités qui composent ces molécules.

Il faut donc examiner si ces différences suffisent pour considérer le groupe cellulosique comme possédant une constitution typique spéciale. Nous les croyons suffisantes.

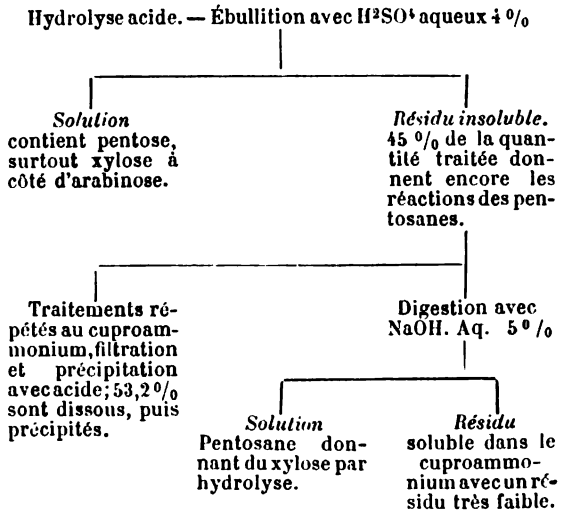
Considérant le groupe unité $C^6H^{10}O^5$ et le décomposant en $C^6H^6O.(OH)^4$, comme l'indiquent les faits, nous sommes en présence d'un petit nombre d'alternatives et nous pouvons conclure : 1° que les atomes de C des groupes unités sont réunis de manière à former une chaîne fermée; 2° la réunion de ces groupes unités n'a pas lieu par l'intermédiaire de l'oxygène, mais se fait par les atomes de carbone; 3° la synthèse de ces unités se combinant ensemble peut avoir lieu entre un radical CO d'un groupe et un CH^2 d'un autre groupe en donnant la forme : —CH—C(OH)—.

Lignocelluloses des céréales. — Lire sur ce sujet *Ber.*, 1894, et *Journ. Chem. Soc.*, 1894.

Les pailles de céréales, parmi lesquelles on peut comprendre les enveloppes des mêmes espèces, sont de constitution complexe. Les tissus, tout en étant plus ou moins lignifiés (Voy. *Lignocelluloses*, chapitre précédent) contiennent comme un constituant essentiel, le composé caractérisque connu sous le nom de gomme de bois (*Holz gummi*). La gomme de bois est le colloïde anhydre des pentaglucoses; hydrolysée par les acides étendus bouillants, elle donne des pentoses cristallisables : le xylose et l'arabinose. Les pentosanes se dissolvent à froid dans les solutions des hydrates alcalins; on les précipite en acidulant les dissolutions; la présence d'alcool rend cette précipitation plus complète. Les pentosanes donnent par ébullition avec l'acide chlorhydrique ($d=1,06$) du furfural et on admet quelquefois que la quantité obtenue est une mesure directe des pentosanes présents dans la paille.

Cette conclusion exige une explication et il est nécessaire de diviser les composés que fournit le furfurol en deux groupes : *a*) les pentosanes qui s'hydrolysent facilement; *b*) les oxycelluloses qui résistent aux actions hydrolytiques d'une certaine intensité.

A côté des recherches déjà citées, il faut placer celles de Schultze et Tollens (*Landw. Vers.-Stat.*, **40**, 367) sur la composition et la constitution de la substance des graines (brasserie). Cette matière se compose naturellement des enveloppes les plus résistantes de l'orge, dont la majeure part reste inattaquée par le maltage et le brassage. Le tableau suivant indique la méthode employée par les auteurs ainsi que quelques résultats obtenus :



Une conclusion importante de ces expériences est que les constituants cellulosiques et pentosaniques de ces tissus existent toujours en combinaison plutôt qu'en simple mélange; le produit contient aussi les groupes ligneux caractéristiques (Voy. *Lignocelluloses*).

Digitized by Google

Méthodes générales pour identifier les groupes de carbo-hydrates de carbone (hexoses, pentoses, etc.).

Les recherches de Tollens et d'autres (*Landw. Vers.-Stat.*, **39**, 401) ont largement contribué à établir les méthodes d'analyse immédiate de ces mélanges qu'on a coutume de désigner sous le terme de substances extractives non nitrogénées.

Dans la recherche des végétaux alimentaires et des plantes fourragères, on adopte généralement la méthode de Henneberg, appelée méthode de Weende. Elle consiste en une détermination directe des matières grasses, protéines, fibre brute et cendre; la différence entre 100 et la somme de ces constituants se désigne sous le nom de « substances extractives non azotées ».

Ce sont les carbo-hydrates en question, moins résistants, et à ce sujet il est important de déterminer: 1° les carbo-hydrates vrais (*hexa*) ou leurs anhydrides; et 2° la présence ou l'absence de : *a*) dextrose, *b*) galactose, *c*) lévulose, *d*) autres hydrates de carbone, plus spécialement le mannose; et 3° la présence ou l'absence des pentaglucoses. Enfin il est souvent nécessaire de déterminer ces produits quantitativement. Il est aussi nécessaire de ne pas perdre de vue la présence probable de dérivés de ces composés, plus particulièrement les dérivés d'oxydation. Il est évident qu'on ne peut poser un plan général d'analyse applicable dans tous les cas; mais les méthodes suivantes sont typiques.

1° *Identification générale des carbo-hydrates vrais (hexa) par la réaction de l'acide lévulique* (Tollens, *Ann.*, **243**, 315). — La substance est chauffée pendant 24 heures à 95-98° avec HCl.Aq (1,10). L'acide lévulique est extrait à l'éther et converti en sel de zinc (crist.) et celui-ci en sel d'argent $C^5H^7O^3Ag$ contenant 48,43 °/₀ d'argent.

2° *Identification du groupe dextrose par formation d'acide saccharique.* — On oxyde la substance par digestion avec HNO^3 ($d = 1,15$); l'acide saccharique est converti en sel acide de potassium et celui-ci en sel d'argent dont la combustion donne 50,94 °/₀ Ag.

3° *Identification du groupe galactose par conversion en acide mucique* (1). — Après l'oxydation avec HNO^3 ($d = 1,15$), l'acide mucique cristallise directement, par suite de son insolubilité. Le galactose fournit 75 °/₀ de son poids de cet acide.

4° *Identification du groupe lévulose par sa réaction avec la résorcine.* — On peut quelquefois identifier le lévulose par la facilité relative avec laquelle il se transforme en acide lévulique. Les méthodes d'oxydation ne conviennent pas, par suite de la facilité avec laquelle il se dédouble en acides de faibles poids moléculaires. La réaction avec la résorcine en présence de HCl — coloration rouge vif — est toujours très nette. Le réactif se prépare en dissolvant 0,05 gramme de résorcine dans 60 c.c. HCl de $d = 1,19$, on chauffe légèrement avec la solution à essayer.

5° *Identification du mannose avec la phénylhydrazine.* — Le mannose se distingue facilement par sa propriété de réagir avec la phénylhydrazine (acétate) en solution neutre et diluée, pour former une hydrazone insoluble que l'on peut identifier ensuite en prenant son point de fusion (188°).

6° *Identification des pentaglucoses et de l'oxycellulose.* — Ce sont les carbo-hydrates qui fournissent du furfurol; leur identification et leur estimation sont basées sur la conversion en furfural par ébullition avec HCl (1,06). Pour les essais quantitatifs, on détermine le furfural comme hydrazone.

(1) Les méthylhexoses s'oxydent également en acide mucique (E. Fischer, *Ber.*, 1894, 385).

Lignocelluloses. — *Notes de laboratoire.* — La chimie des lignocelluloses diffère de celle des celluloses sous de nombreux aspects; c'est une molécule très *réactible*. Les réactions de la substance fibreuse ont été exposées avec plus de détails que celles de la cellulose du coton, aussi suffira-t-il de réunir ici les réactions typiques et caractéristiques et qui peuvent être utiles dans un laboratoire pour la recherche de substances inconnues.

1° Réactions qualitatives. — On obtient des colorations avec la phloroglucine (solution dans HCl), le sulfate d'aniline (solution aqueuse), avec l'iode (absorption et développement d'une couleur brune), le ferricyanure ferrique (teinture bleu foncé), avec la fuchsine-acide sulfureux, et avec les couleurs du goudron (phénomène de teinture ou non).

2° Solutions des lignocelluloses. — Dans le cuproammonium, le chlorure de zinc (solution aqueuse saturée), et le chlorure de zinc dans HCl; *solution partielle* par la réaction du thiocarbonate. Cette réaction devrait être suivie sous le microscope, plus spécialement la combinaison extraordinaire qui a lieu avec l'eau lorsqu'on en recouvre la fibre après la réaction.

3° Agents hydrolysants. — a) *Solutions concentrées de soude caustique* (10-25 °/₀ NaOH) *à froid.* — Étudier cette réaction quantitativement, et la suivre sous le microscope.

b) *Solutions alcalines diluées.* — Ces constantes, déterminées quantitativement par pertes de poids, sont importantes. Dans les conditions ordinaires, on emploie un grand excès d'une solution de soude à 1 °/₀; on maintient en ébullition 10 minutes, et dans un second essai 60 minutes, ajoutant de l'eau à mesure qu'elle s'évapore. La fibre est ensuite lavée, puis traitée par un peu d'acide chlorhydrique dilué, lavée de nouveau, puis séchée.

c) *Acides étendus.* — En observant l'action de l'acide sulfurique dilué bouillant (1 °/₀ H^2SO^4), on peut différencier une lignocellulose d'une autre. On doit prolonger l'ébullition en présence de la fibre pendant 60 minutes, le volume de la solution étant maintenu constant. On lave ensuite pour faire disparaître toute acidité, on sèche et on pèse.

4° Dosage de la cellulose. — Voy. à ce sujet Cross et Bevan, *Journ. Chem. Soc.*, 1882. On peut employer les méthodes suivantes :

a) *Méthode au brome.* — On traite la fibre par un alcali dilué bouillant, on lave et on place quelques heures dans de l'eau saturée de brome, on lave ensuite, et on fait bouillir dans de l'ammoniaque diluée. La fibre lavée est soumise à un nouveau traitement : eau de brome, ébullition avec ammoniaque, et l'on répète ces opérations jusqu'à ce que la solution alcaline bouillante n'enlève plus de résidu de couleur jaune. La cellulose est finalement lavée avec de l'acide dilué, puis à l'eau, enfin on sèche et on pèse.

b) *Méthode au chlore.* — Elle comprend non seulement la détermination de la cellulose, mais aussi celle de la quantité de chlore absorbée dans la réaction, et aussi la quantité d'acide chlorhydrique formé (Read, Cross et Bevan, *Journ. Chem. Soc.*, 1889, 199). Au lieu de la boule soufflée décrite à l'extrémité d'un tube, on peut employer une méthode plus simple qui consiste à souffler une boule mince, et à y insérer la fibre préparée, puis ensuite à enlever la boule.

Digitized by Google

On place alors dans un ballon contenant une atmosphère de chlore, où la réaction s'effectue. Le ballon ou le flacon est fermé par un bouchon bien recouvert de paraffine, et traversé par un tube de verre qui met l'intérieur en communication avec les appareils mesureurs. Quand les niveaux sont ajustés, on brise la boule par un choc contre les parois du récipient. Pour plus de détails, et la détermination de l'acide chlorhydrique formé, voyez l'article cité plus haut. La détermination de la cellulose, par ébullition de la fibre chlorée avec une solution de sulfite de sodium, etc., a déjà été décrite.

c) *Procédé à l'acide nitrique.* — La fibre pesée est placée dans un ballon, et digérée avec de l'acide nitrique à 5 °/₀ à 60°. On peut recueillir et étudier les produits gazeux. On continue la digestion jusqu'à ce que la couleur jaune, qui se forme au début, disparaisse. Si l'on arrête avant que le produit ait repris sa couleur blanche, il faut éliminer les résidus non cellulosiques en traitant par une solution alcaline faible. La cellulose est lavée, traitée par un acide dilué, lavée de nouveau, puis séchée et pesée. Le rendement est de 60-66 °/₀, c'est-à-dire bien inférieur à ceux des méthodes précédentes.

Quant à la théorie de la réaction, on constate qu'en présence d'urée l'action spécifique de l'acide disparaît complètement, et elle devient analogue à l'action des acides chlorhydrique ou sulfurique dilués. L'action spécifique est aussi limitée par la concentration de l'acide qui doit contenir au moins 3 °/₀ HNO.

d) *Procédé à l'acide chromique.* — Le procédé devrait être étudié avec l'acide chromique seul, puis en présence d'acide acétique et d'acide sulfurique. Dans le premier cas, l'action est extrêmement lente et il y a une combinaison considérable d'oxyde avec la substance fibreuse. La présence d'acide hydrolisant produit l'oxydation spécifique des constituants non cellulosiques. En solution diluée, elle a lieu sans dégagement gazeux. On peut essayer le produit de temps en temps en exposant une partie au chlore, puis plongeant dans une solution de sulfite de sodium. Quand cette réaction cesse, on arrête l'expérience, on lave le produit, on sèche et on pèse. Après la pesée, comparez ce mélange d'oxycellulose avec les celluloses préparées par les procédés précédents. Quand on fait usage d'acide sulfurique comme acide hydrolisant, la solution doit être distillée pour titrer les acides volatils.

e) *Oxydations alcalines.* — Étudier l'action continue de l'hypochlorite de sodium et de l'hypobromite, action que l'on prolonge jusqu'à ce que les réactions spécifiques de la fibre disparaissent, et que l'on obtienne un résidu de cellulose.

f) *Procédés au sulfite.* — Les expériences doivent se faire dans des tubes de verre scellés disposés dans un réservoir doublé de plomb. La fibre est chauffée avec 7 à 10 fois son poids d'une solution de bisulfite de chaux, pendant 8 heures; on amène graduellement la température à 140° dans le cas du jute, et à 160° dans celui des bois.

5° Dosage du furfural. — La méthode employée a fait l'objet de longues recherches; les détails finalement adoptés sont ceux de Flint et Tollens (*Lander. Vers.-Stat.*, 1893, **42**, 381-407). La fibre est bouillie avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,1 dans un ballon réuni à un réfrigérant.

On maintient le volume constant par addition d'acide. Le furfural qui distille est converti en hydrazone en solution neutralisée, et on en déduit sa quantité si l'on suit bien toutes les prescriptions indiquées. Les résultats sont uniformes; la connaissance de cette méthode est très importante.

6° Détermination des groupes méthoxyl. — On fait bouillir la substance fibreuse avec de l'acide iodhydrique concentré. Il y a formation d'iodure de méthyle que l'on entraîne par un courant d'acide carbonique dans un appareil spécial. Les détails complets de la méthode se trouvent dans l'article original de Zeisel (*Monatshefte f. Chem.*, 1885, **6**, 989), et sont aussi décrits dans *Anleitung z. Chem. Anal. Org. Stoffe* de Vortmann (Leipzig, 181). Cette méthode présente une importance croissante dans l'étude des substances végétales.

7° Nitration. — L'acide employé est un mélange de volumes égaux d'acide nitrique ($d = 1,15$), et d'acide sulfurique ($d = 1,83$), mélangé et refroidi avant l'usage. On introduit dans ce mélange la quantité pesée de substance fibreuse, séchée à 100°.

On peut varier le temps et les conditions de la nitration. Le produit retiré de l'acide est aussitôt introduit dans un grand volume d'eau. On le lave pour enlever tous les produits solubles, on sèche et on pèse. On peut doser l'azote dans les produits suivant les méthodes connues.

8° Réaction du ferricyanure ferrique. — On mélange des volumes égaux de solutions de chlorure ferrique et de ferricyanure de concentrations normales. On introduit dans la solution rouge ainsi obtenue la solution fibreuse; on la remue de temps en temps. Le dépôt de cyanure bleu au sein de la fibre doit être soigneusement suivi sous le microscope, et l'augmentation de poids doit être déterminée dans différentes conditions de traitement. Le produit obtenu teint en bleu peut être analysé de différentes manières pour y déterminer Fe et N.

9° Opérations de teinture. — On peut faire subir à la fibre une préparation préliminaire, en la faisant bouillir avec des solutions alcalines faibles. On teint ensuite à la manière ordinaire avec des colorants types du goudron, de différents groupes.

On verra que la lignocellulose possède une capacité de se teindre très variée, correspondant aux nombreux groupes variés qu'elle contient. Une recherche systématique de cette question est très à désirer.

10° Analyse finale. — L'analyse élémentaire de la substance fibreuse peut se faire par une des méthodes classiques de combustion. Les constituants minéraux (cendres) se déterminent comme d'habitude, en brûlant complètement la fibre dans une capsule de platine, en tenant compte de l'acide carbonique retenu par les cendres. Pour l'humidité, on peut sécher la fibre à 100-105°, et en transférant à l'appareil de combustion, il faut avoir soin qu'il ne se produise pas d'absorption d'humidité.

Les **bois** peuvent être traités de la même manière que les fibres ligneuses, à la condition qu'on les réduise, au préalable, à un état de division aussi fin que possible. A cet effet, le bois bien aéré est découpé en copeaux avec un rabot fin. Comme on l'a indiqué dans le texte, le besoin d'une étude systématique et complète des bois comparés à la lignocellulose type est très pressant, et il serait aussi intéressant d'étudier les bois qui contiennent des matières colorantes appartenant au groupe aromatique. En vue de la constitution plus complexe des bois, il faut prendre soin, dans l'exposition des résultats, de

Digitized by Google

distinguer entre la substance fibreuse même et les constituants facilement déplacés par hydrolyse. Ainsi, pour établir une comparaison exacte entre les bois et la fibre de jute, tous doivent être pris après une ébullition préliminaire avec une solution alcaline diluée, dans les mêmes conditions, le résidu étant lavé, puis séché après le traitement, puis pesé pour les différentes déterminations. Ce qui est nécessaire, c'est la détermination comparative des *constantes* principales de *lignification*, c'est-à-dire la comparaison élémentaire, les nombres d'hydrolyse, la cellulose, le chlore combinable, les réactions du furfural, du méthoxyl, de la nitration et du ferricyanure ferrique.

Pectocelluloses. — L'étude de ce groupe nous amène à celle des méthodes générales de recherches sur les carbo-hydrates de poids moléculaire faible, par cette raison que les constituants non cellulosiques s'hydrolysent facilement en produits solubles dans les alcalis, qui, à leur tour, sont dédoublés par les acides en hydrates de carbone de constitution connue et définie. Dans l'examen de ces celluloses composées, il faut donc suivre les méthodes de recherches indiquées dans les livres classiques sur les carbo-hydrates. Le plan général a été indiqué dans le texte, et comme matières brutes types à étudier on peut choisir les suivantes : lin, sparte, tissus parenchymateux comme on en trouve dans le navet, la pomme, la poire et fruits analogues; quant aux produits donnant des acides de la série pectique, et pour le groupe de la mucocellulose qui fournit des carbo-hydrates neutres (hexoses, pentoses), on peut répéter les travaux de Tollens.

Adipocelluloses. — Ce sujet est peu développé et exigerait de nombreuses recherches établissant les propriétés chimiques essentielles de ce groupe particulier de cellulose composée. Il est nécessaire de distinguer avec soin les produits secondaires et le tissu épidermique même. Le procédé qui semble promettre les meilleurs résultats comprend un traitement préalable par un des procédés au sulfate. Les oxydations énergiques avec l'acide nitrique et les traitements par les alcalis doivent permettre, par les produits obtenus, de tirer quelques conclusions certaines sur la molécule mère; mais une décomposition préliminaire en cellulose et non-cellulose par une méthode amenant un changement minimum serait une meilleure base pour de telles recherches. Cette étude n'a été essayée que d'une manière préliminaire, comme nous l'avons indiqué dans le texte, et une étude détaillée de la question nous semble pleine de promesses.

RECHERCHES SUR LES SUBSTANCES FIBREUSES BRUTES.

Les procédés variés qui permettent d'obtenir des résultats quantitatifs — les résultats étant les constantes des fibres individuelles — ayant été étudiés sur les matières premières de composition connue, peuvent s'appliquer aux fibres de composition inconnue et aux mélanges complexes dans lesquels se trouvent un ou plusieurs représentants des celluloses composées. La recherche des *fibres de composition inconnue* comprend les différents points suivants : *a*) un examen général avec réactifs pour déterminer si lignifiée ou non; *b*) un examen histologique général pour déterminer les caractères de structure. Un échantillon est placé quelque temps dans une solution bouillante de soude caustique (1 % NaOH), puis décanté et on mesure les fibres obtenues. La longueur de la fibre finale est un des *criterium* les plus importants pour la valeur de la fibre. On fait quelques sections et on les examine pour déterminer le caractère du faisceau de fibres, le nombre moyen de fibres dans le faisceau, les dimensions et la divisibilité du faisceau. Pour une description détaillée de ces méthodes, il faut lire les ouvrages spéciaux.

On procède ensuite à l'examen chimique. Si le microscope a révélé la présence de tissus épidermiques, on extrait la matière brute à l'éther-alcool dans un appareil à extraction continue et l'on détermine la quantité extraite. On traite le résidu, pour y doser la cellulose, par les méthodes précédemment décrites. On observe avec soin les réactions qui se passent dans le procédé du dosage. Le pourcentage de cellulose est le facteur chimique le plus important. On note la qualité de la cellulose, que l'on peut examiner ensuite pour sa résistance à l'hydrolyse et aux agents oxydants comme la liqueur de Fehling, le permanganate, etc. D'après les résultats, on classe la substance dans l'un des groupes : coton ou groupe normal; jute et cellulose de bois; ou, enfin, groupe du sparte et de la paille. Les réactions permettront de constater le caractère général des constituants non cellulosiques, résultats que l'on peut confirmer par l'examen des solutions du traitement alcalin préliminaire et de l'hydrolyse après la chloruration. Cette dernière doit être menée avec les précautions indiquées, et la fibre chlorurée doit être lavée, et dans les eaux de lavage on titre HCl formé.

On peut ensuite soumettre la fibre aux différents traitements particuliers suivant le groupe qu'on lui assigne.

Matières fibreuses brutes de constitution plus complexe. — On examine leur substructure extérieure, puis on les essaye suivant l'application à laquelle on les destine. S'il s'agit d'isoler une fibre textile, on soumet la matière à une ébullition prolongée avec une solution de sulfite de soude (2 % Na^2SO^3). On surveille les progrès de la désagrégation, et quand les tissus externes sont suffisamment ramollis, on l'aide par des moyens mécaniques, en triturant, frottant, etc.; puis les débris cellulaires sont entraînés par un courant d'eau. On détermine la proportion de fibre bien propre ainsi obtenue. Dans le cas de fibres libériennes, on peut les détacher du bois dans les premières phases du traitement et continuer ensuite la purification.

Quand il s'agit d'examiner des matières pour la fabrication du papier — bien qu'il soit possible de calculer la valeur probable de la substance, pour cet usage, d'après les données quantitatives sur une petite quantité — il est à recommander de procéder à une expérience sur une grande échelle dans des conditions analogues à celles que l'on réalise d'habitude dans la fabrication de la pâte à papier. Il est nécessaire d'employer des appareils spéciaux. Ainsi, pour un examen complet, il faut chauffer la substance sous pression avec la quantité de soude caustique calculée d'après le résultat d'une expérience en petit; ce qui exige un récipient capable de résister à une pression d'environ 100 livres par pouce carré (6 à 7 atmosphères). Après la digestion, on lave la pâte sur un filtre en toile métallique et on soumet à une opération quantitative de blanchiment. A cet effet, la pâte bien divisée est placée dans trente fois son poids (que l'on détermine) d'eau, et l'on ajoute une solution de chlorure décolorant, environ 20 % du poids de pâte obtenue, que l'on connaît approxi-

Digitized by Google

mativement d'après les dosages de cellulose par les méthodes de laboratoire. Quand le matériel est blanchi, on soutire une portion aliquote du liquide résiduel et y dose l'hypochlorite restant d'après les méthodes courantes. La différence avec la quantité employée a été consommée pour blanchir la pâte. Celle-ci est ensuite lavée et traitée par un peu d'antichlore (sulfite de soude), puis on lave de nouveau.

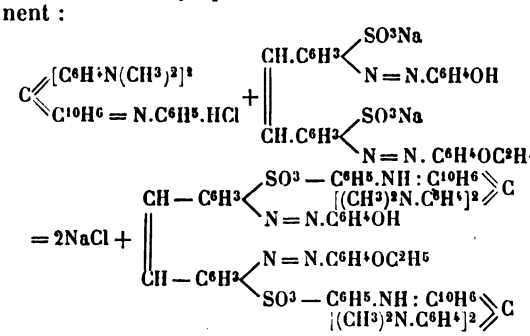
(*A suivre.*)

REVUE DES JOURNAUX

LAQUES. — Sur la composition de quelques laques formées par les couleurs basiques et acides, par **BAENZIGER** et **VLIES** (*Journal of the Soc. of Dyers et Col.*, 1899, p. 148). — Les auteurs ont étudié quantitativement les combinaisons de couleurs basiques et acides analogues à celles du jaune de naphtol S et du bleu de nuit qui a trouvé une application pour le dosage du jaune de naphtol S.

Ces combinaisons moléculaires sont des sels résultant de l'union de l'acide libre de la couleur acide à la base de la couleur basique; elles sont décomposées par les acides et les alcalis, et sont plus ou moins insolubles dans l'eau.

Par ex., la chrysophénine et le bleu Victoria donnent :



Si l'on emploie le carbonate ou le stéarate du bleu Victoria, la combinaison n'a pas lieu. Le produit est d'ailleurs décomposé par le stéarate de sodium.

INDIGO (Essai de l'), par **C. RAWSON** (*Journal of the Soc. of Dyers et Col.*, 1899, p. 128). — Les méthodes les plus répandues pour doser l'indigo reposent sur l'action du permanganate. Son action sur l'indigotine pure dissoute dans l'ac. sulfurique est quantitative. Si l'on opère avec précaution, cette méthode donne encore des résultats suffisants pour la pratique avec la plupart des indigos. D'ailleurs, pour éviter les causes d'erreur dues aux matières étrangères, l'auteur a recommandé de précipiter la matière colorante au moyen de sel et d'effectuer la titration sur le carmin d'indigo lavé et redissout dans l'eau.

Mais il semble que certaines substances contenues dans l'indigo de Java ne sont pas déplacées par ce procédé.

L'auteur a trouvé dans un grand nombre d'échantillons d'indigo Java un composé jaune qui intervient dans les méthodes usuelles de dosage. Un échantillon remis par MM. J. Braithwaite et Son de Kendal, dont les propriétés tinctoriales étaient inférieures aux résultats indiqués par l'analyse, contenait presque 20 % d'un corps jaune. Cette impureté se rencontre assez souvent, mais excède rarement 2-3 %. Il est possible que ce produit ne se forme que dans certaines conditions de fabrication de l'indigo ou qu'il dérive de plantes étrangères.

Le composé jaune est presque insoluble dans l'eau et les acides dilués. L'ac. sulfurique concentré le dissout, et l'addition de sel à cette solution diluée avec de l'eau donne un précipité soluble dans l'eau. Il est aussi soluble dans l'ac. acétique glacial, l'alcool et l'éther, un peu dans le nitrobenzène froid. Il se dissout facilement dans les alcalis en couleur jaune intense; l'addition d'acides dilués forme un précipité jaune floconneux. Bien que presque insoluble dans l'eau, il teint la laine mordancée au bichromate de potasse en nuance jaune.

On reconnaît facilement sa présence dans l'indigo pulvérisé en ajoutant un peu de soude caustique ou d'ammoniaque sur le produit placé dans une capsule en porcelaine ou sur du papier à filtrer, ce qui produit une coloration jaune intense quand l'indigo contient ce composé. Pour en débarrasser l'indigo à doser, on traite celui-ci de préférence par l'alcool bouillant.

Pour séparer les autres impuretés des solutions d'indigo destinées au dosage, en particulier les matières en suspension, l'auteur remplace la filtration souvent pénible et insuffisante par une addition de chlorure de baryum. Voici les proportions recommandées : 0gr.,5 d'indigo en poudre sont digérés pendant 1 h. à 70° avec 25 cc. d'ac. sulfurique concentré et pur. Après refroidissement, on dilue, ajoute 10 cc. d'une sol. de $BaCl^2$ à 20 % et enfin dilue à 500 cc. Après 15-20', le sulfate de baryum s'est déposé entraînant toutes les matières en suspension, et il suffit de prélever avec une pipette la quantité de solution claire nécessaire au titrage.

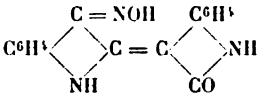
Il arrive aujourd'hui que des indigos renferment jusqu'à 10 % d'indirubine. Comme les méthodes ordinaires de dosage d'indigotine ne sont plus applicables quand la teneur en indirubine dépasse 1-2 %, Rawson propose la méthode suivante comme plus rapide que le procédé gravimétrique à l'hyposulfite. On fait bouillir 0,1 à 0,25 gr. d'indigo finement pulvérisé avec 150 cc. d'éther au réfrigérant à reflux. Après une 1/2 h., on ajoute de l'éther pour faire 200 cc., puis 10 cc. d'eau et agite. L'eau amène les particules d'indigo à se déposer aussitôt; on prélève un échantillon de la solution claire d'indirubine et le compare au colorimètre avec une solution type. Pour déterminer l'indigotine d'un indigo riche en indirubine, on l'épuise plusieurs fois à l'alcool et recueille sur un filtre en amiante l'indigo à doser comme dans le cas du composé jaune. On peut encore déplacer l'indirubine par ébullition avec l'acide acétique glacial, comme l'a recommandé Koppeschaar.

INDIGOTINE et INDIRUBINE (Sur les oximes de l'), par **L.-G. RADCLIFFE** (*Journal of the Soc. of Dyers et Col.*, 1899, p. 199). — L'auteur confirme les résultats de J. Thiele et R.-H. Pickardt qui ont préparé l'oxime de l'indigotine (*Ber.*, **31**, 1252); il a en outre obtenu l'oxime de l'indirubine et nous indique les propriétés tinctoriales de ces oximes.

L'*oxime de l'indirubine* s'obtient en faisant écouler une sol. alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine

Digitized by Google

dans une sol. alcoolique bouillante d'indirubine additionnée de potasse alcoolique. Après une demi-heure d'ébullition à l'abri de l'air, on filtre et recueille dans une sol. diluée d'ac. chlorhydrique; le précipité formé est l'oxime de l'indirubine. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un brun rougeâtre fondant à 215° avec décomposition partielle. La formule suivante représente sans doute sa constitution :



Dans certaines conditions, ces oximes teignent directement le coton. La couleur est dissoute à froid dans une sol. de soude (1/2 °/₀); on y manœuvre le coton à froid pendant 1/2 heure, acidifie avec de l'ac. acétique, puis élève la température à 90° et la maintient pendant 1/2 h. On peut teindre dans les mêmes conditions la laine et la soie.

L'oxime de l'indigotine donne un gris bleuâtre brillant, celle de l'indirubine donne un rose; les nuances, assez solides à la lumière et aux acides, ne résistent pas au savonnage.

R. L.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Perfectionn. à la prépar. du fluoroforme** [*Valentiner et Schwarz*] (E. P. 7244, 6 avril-17 juin 99).

Au lieu de faire réagir le fluorure d'argent sur l'iodoforme, en présence de chloroforme, les auteurs mélangent ces deux produits avec du sable ou du verre pilé. L'addition d'eau facilite et permet de modérer la réaction.

Prépar. de dihydroionone et homologues [*Kranth*] (E. P. 6141, 21 mars-2 juin 99).

On condense l'aldéhyde C^8H^{16} : CH.CHO (**2.2.6** triméthylcyclohexane-**1**-méthylal) avec les acétones de formule générale $CH^3.CO.R$ en sol. alcoolique en présence d'éthylate de sodium.

Cette aldéhyde se prépare au moyen du glycol : C^8H^{16} : $COH.CH^2OH$ obtenu par l'action du permanganate sur le cyclolinaloolène C^8H^{16} : $C:CH^2$ (*Ber.* **27**, 2520).

Procédé perfectionné de prépar. de l'orthochlorophénol [*H. Flamand*] (E. P. 7704, 12 avril-24 juin 99).

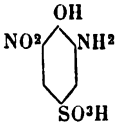
Voy. B. F. 265901, *R. G. M. C.*, **2**, 397; comparez aussi avec : E. P. 14931[96] [*Mo*], *R. G. M. C.*, **1**, 224.

MATIÈRES COLORANTES.

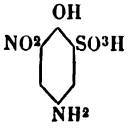
AZOÏQUES. — **Fabrication de matières colorantes disazoïques secondaires au moyen des ac. nitroaminophénolsulfoniques** [*Badische*] (E. P. 14251, 14252, 14253, 28 juin 98-13 mai et 2 juin 99).

Le premier de ces brevets contient les matières des deux suivants.

La E. P. 14252 décrit la préparation de



et son emploi pour la production de colorants disazoïques. La E. P. 14253 s'occupe de l'isomère :



Ex. 1 : o.-*nitro*-o.-*aminophénol*-p.-*sulfonique*. — On convertit 10 k. de phénol en ac. parasulfonique en les chauffant avec 13 k. d'ac. sulfurique. Après refroidissement, on verse dans 100 l. d'eau et on ajoute 40 k. d'ac. nitrique (60 °/₀ NO^3H) et chauffe à l'ébullition jusqu'à ce qu'un échantillon donne par refroidissement des cristaux de dinitrophénol.

On refroidit aussitôt, filtre et ajoute à la solution 10 k. K^2CO^3, le dinitrophénolsulfonate de potassium se sépare en cristaux jaunes. Pour la réduction partielle, on dissout 30 k. de ces cristaux dans 300 l. d'eau chaude et ajoute 200 k. de sulfure d'ammonium.

Après 2-3 h., on précipite l'ac. libre par addition de HCl.

Ex. 2 : o.-*nitro*-p.-*aminophénol*-o.-*sulfonique*. — On introduit 156 k. *p.*-aminophénol-*o.*-sulfo dans 3200 k. ac. sulfurique.

On refroidit la solution à — 5° et ajoute 400 k. ac. nitrique (62 °/₀ NO^3H) mélangés à 400 k. ac. sulfurique en maintenant la température au-dessous de 0°.

On verse sur de la glace et lave l'ac. nitré qui se sépare.

Pour préparer les couleurs, on diazote les nitroaminosulfophénols des ex. précédents et combine avec une mol. d'α-naphtylamine ou de ses dérivés sulfonés **1-6** et **1-7**; on rediazote les composés obtenus et copule avec les amines et les phénols.

Ex. 3 : on dissout 23 k. 5 du composé préparé dans l'ex. 1, dans 500 l. d'eau et diazote à la température ordinaire avec 15 k. HCl (30 °/₀) et 7 k. $NaNO^2$. On verse la sol. diazoïque dans une sol. de 15 k. α-naphtylamine dans 600 l. d'eau et 15 k. HCl (30 °/₀). On laisse à 35° pendant 10-20 h. On filtre la mat. col. intermédiaire et lave à l'eau froide. On la dissout ensuite dans 2500 l. d'eau bouillante additionnée d'environ 17 k. de soude caustique (35 °/₀ NaOH). Après refroidissement, on ajoute une sol. conc. de 7 k. 5 $NaNO^2$ et verse dans une sol. diluée d'ac. sulfurique contenant 200 k. de glace, 30 k. H^2SO^4 et 90 l. d'eau. Le précipité brun est séparé; on le mélange à de l'eau froide et l'introduit ainsi dans une sol. de 35 k. de β-naphtol disulfonique (ac. R.) rendue alcaline avec Na^2CO^3. On précipite le colorant par addition de sel, filtre et presse. Il teint la laine en noir bleuâtre.

On obtient encore des noirs bleuâtres en remplaçant l'ac. R par les ac. naphtolsulfoniques **1.4**, **1.5**, et **2.6**.

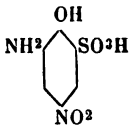
Les mat. col. dérivées de l'*o.*-nitro-*p.*-aminophénol-*o.*-sulfonique de l'ex. 2 se préparent de la même manière; leurs nuances sont verdâtre foncé.

Digitized by Google

Toutes ces couleurs posséderaient un grand pouvoir colorant et seraient très solides à la lumière; par l'action des chromates, on arriverait à des tons plus verts en noir intense très solides au lavage et au foulon.

Même objet [*Du même*] (E. P. 16650, 30 juill. 98-20 mai 99).

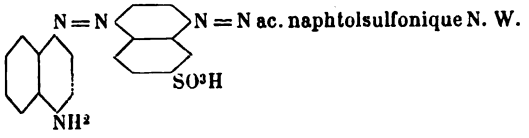
Le brevet revendique l'application d'un nitroaminosulfophénol isomère de ceux des brevets précédents; il s'obtient par réduction à 20° C. de l'orthoparadinitrophénol orthosulfonique au moyen de sulfure de sodium, et possède la constitution suivante :



Les colorants disazoïques, préparés comme précédemment, teignent la laine en nuances noir bleuâtre, violettes ou verdâtres.

Production de nouvelles matières colorantes disazoïques [*Bayer*] (E. P. 18572, 30 août 98-1er juill. 99).

D'après le B. F. 232 299, on prépare des colorants au moyen de l'α_1-α_2-acétnaphtylènediamine β_3 ou β_4 sulfonique que l'on diazote, puis combine avec un phénol; on saponifie, rediazote et copule finalement avec une amine ou un phénol. En faisant usage d'α-naphtylamine pour la dernière copulation, on obtenait :



composé que, d'après les idées actuelles, on pourrait obtenir en combinant le diazoïque de l'α_1-α_2-acetnaphtylènediamine avec l'ac. naphtylaminesulfonique de Clève (**1.6** ou **1.7**) diazotant à nouveau et unissant au même sulfonaphtol que dans l'ex. précédent, puis enfin en saponifiant le groupe acétyl.

Or, les couleurs préparées par cette dernière méthode sont différentes de celles du B. F. et font l'objet du présent brevet. Elles posséderaient plus d'affinité pour la fibre végétale; elles teignent le coton non mordancé en nuances plus brillantes que les colorants correspondants déjà connus. La nouvelle couleur se diazote bien plus facilement sur la fibre, et la nuance du diazo est violette au lieu d'être brune. Si l'on développe en β-naphtol, la nouvelle couleur donne un beau bleu, l'autre donne un gris bleu terne.

Ces différences correspondraient à une distribution différente des doubles liaisons dans la molécule de la mat. col.

Ex.: On diazote 23 k. 7 de chlorhydrate d'acétyl-*p*-naphtylènediamine avec 20 k. HCl (23 %) et 7 k. $NaNO^2$ et verse le diazoïque dans une solution préparée avec 27 k. d'α-naphtylaminesulfonate de sodium (**1.6**), 20 k. d'acétate de sodium cristallisé et 500 l. d'eau. Après quelque temps, on ajoute 30 k. de lessive de soude (33 %) et 11 k. nitrite de sodium, puis mélange avec 110 k. d'ac. muriatique (23 % HCl); on laisse environ 6 h., filtre et mélange le résidu avec 300 l. d'eau et l'introduit dans une sol. glacée de 25 k. de β_1-β_3-naphtolsulfonate de sodium et 35 k. Na^2CO^3. La couleur ainsi formée est salée, filtrée, puis pressée. Pour saponifier, on dissout dans 1000 l. d'eau, et fait bouillir après addition de 150 k. de soude (33 % NaOH); enfin, on ajoute 180 k. de sel et 80 k. HCl (23 %). Le précipité est filtré, pressé, séché et pulvérisé.

La couleur, poudre noire soluble dans l'eau en noir bleuâtre, teint directement le coton en bleu grisâtre, qui, diazoté sur la fibre et développé au β-naphtol, donne une belle nuance bleu d'indigo solide aux acides, aux alcalis, au lavage et à l'action de la lumière.

Préparation de matières colorantes disazoïques mixtes [*Badische*] (E. P. 18506, 29 août 98-17 juin 99).

Ces colorants s'obtiennent par combinaison d'une mol. d'un tétrazoïque avec une mol. de métaphénylènediamine disulfonée (E. P. 14678[93] et 21753[93]) et une mol. de nitrométadiamine (E. P. 8564[94]).

Ex. : On tétrazote la benzidine comme d'ordinaire; la solution tétrazoïque refroidie avec de la glace et rendue alcaline au moyen de Na^2CO^3 est versée dans la sol. aqueuse de métaphénylènediamine disulfonate de sodium. Au bout de 6 h., la formation du produit intermédiaire brun rouge est complète. On le recueille sur un filtre et mélange avec de l'eau pour faire une pâte légère que l'on ajoute à la sol. de nitrométaphénylènediamine (80 parties dans 30 000 d'eau) maintenue à 45°. Au bout de 12 h., on élève la température jusqu'à 90°, on rend alcalin avec du carbonate de soude et précipite à chaud avec du sel. Après refroidissement, on filtre, presse et sèche. Les nouvelles mat. col. sont peu sol. dans l'eau froide, plus dans l'eau chaude en orangé. Elles teignent le coton sans mordant et se distingueraient par leur vivacité, leur pouvoir colorant extraordinaire, ainsi que leur solidité au lavage, aux acides et à la lumière.

SAFRANINES. — **Préparations de colorants de la série des safranines** [*Actiengesellschaft*] (E. P. 14961, 7 juill. 98-13 mai 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 96, B. F. 279591.

Production d'aposafranines sulfoniques [*Du même*] (E. P. 14962, 7 juill. 98-24 juin 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 96, B. F. 279589.

ANTHRACÈNE. — **Fabrication d'ac. oxyanthraquinonesulfoniques** [*Badische*] (E. P. 13564, 17 juin 98-1er avr. 99).

On diazote les sol. d'aminoanthraquinones dans l'ac. sulfurique fumant, et il suffit de chauffer pour obtenir les oxyanthraquinones sulfonées.

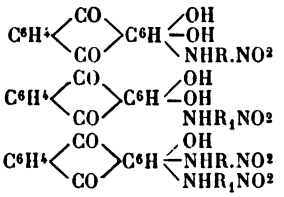
Ex. : On dissout 10 k. de diaminoanthraquinone **1.5** dans 100 k. d'ac. fumant (20-40 % SO^3) et ajoute à la température ordinaire 10 k. $NaNO^2$. On chauffe ensuite environ 2 h. à 100-130°, puis on verse dans de l'eau. On obtient ainsi un ac. anthrarufine sulfonique qui teint la laine non mordancée en jaune et sert comme matière première pour la production d'autres colorants.

Production de nouveaux dérivés nitrés de l'anthracène [*Bayer*] (E. P. 16034, 22 juill. 98-24 juin 99).

Ce brevet a pour objet de préparer les dérivés nitrés des produits obtenus par condensation d'une molécule de purpurine avec une ou deux mol. d'une

Digitized by Google

amine aromatique. Les nouveaux composés ont les compositions suivantes :



(où RR_1 sont des radicaux aromatiques sulfonés ou non).

Ex. II : 10 k. de purpurine monoanilide sont dissous dans 100 k. H^2SO^4 ; on chauffe à 50-60° jusqu'à formation du dérivé sulfonique. Après refroidissement à 15°, on ajoute 10 k. d'ac. borique cristallisé. Quand la formation de l'éther borique acide est finie, la couleur du mélange est bleue ; on introduit alors 9 l. 5 d'un mélange d'ac. sulfurique et d'ac. nitrique contenant 1 k. 9 de NO^3H pur. Après environ 1 h., on verse dans 1000 l. d'eau ; la couleur se sépare en précipité brun. Elle teint la laine mordancée au chrome en nuances violet noir foncées solides à la lumière, au foulon et aux acides.

NAPHTAZARINE. — **Production de nouvelles matières colorantes** [*Badische*] (E. P. 15708 et 15709, 18 juill. 98-2 juin 99). Voy. D. P. 101371 et 101372, *R. G. M. C.*, **3**, 172 et 173.

INDIGO. — **Nouveau procédé pour la préparation de l'indigo** [*Bayer*] (E. P. 16201, 25 juill. 98 24 juin 99).

On prépare les éthers neutres de l'acide phénylglycine orthocarbonique qui se transforment facilement en indigo par l'action des lessives alcalines.

Contrairement à Mauthner et Suida (*Mon. f. Chem.*, **9**, 732), par l'action prolongée de l'alcool sur l'ac. phénylglycine orthocarbonique en présence d'agents condensants comme HCl et H^2SO^4, on obtiendrait les éthers neutres de ce composé.

Ex. : 1 k. d'ac. phénylglycine *o.*-carbonique (ou ac. acétylphénylglycine *o.*-carbonique) est mélangé à 3 k. d'alcool absolu, puis on sature à froid avec HCl gazeux. On abandonne 12 h., chauffe au b.-m., puis distille l'alcool en excès. Le résidu huileux se solidifie, puis devient cristallin.

Si nécessaire, on traite par une sol. de Na^2CO^3 pour enlever l'éther acide. L'éther diéthylique forme des cristaux incolores très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme, moins dans la ligroïne.

Pour transformer l'éther neutre en indigo, on le chauffe au b.-m. avec un poids égal de soude caustique sèche ; l'éther fond en un liquide jaune et la réaction s'effectue avec énergie. Après refroidissement, on dissout dans l'eau, et précipite l'indigo pur en bon rendement en faisant passer un courant d'air dans la solution.

(*Le* B. F. 285008 [*Cie Par.*] (*R. G. M. C.*, **3**, 266) *prépare les mêmes éthers neutres par l'action des éthers chloracétiques sur les éthers anthraniliques.*)

COLORANTS SOUFRÉS. — **Production de matières colorantes bleues pour le coton** [*Bayer*] (E. P. 18737, 1er sept. 98-1er juill. 99).

Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins des ac. α_1-α_4-chloronaphtolsulfoniques et des monoazoïques formés par copulation des diazoïques avec les ac. α_1-α_4-aminonaphtoldisulfoniques.

Les colorants obtenus teignent le coton sur bain réducteur alcalin en nuances d'abord brunes, puis bleues solides aux alcalis et à la lumière.

Perfectionn. à la fabrication de matières colorantes [*Asworth, Burger*] (E. P. 8083, 18 avr.-1er juill. 99).

Action du S sur les composés de Liebermann ; action des nitrosophénols sur les phénols en présence de H^2SO^4 : 10 k. de *p.*-nitrosophénol et 40 k. de phénol sont mêlés avec 20 k. H^2SO^4. Quand la réaction est finie, on ajoute 100 k. de sol. de soude caustique (80° Tw), puis 30 k. de S. On chauffe quelques heures à 180°.

La couleur ainsi obtenue teint les fibres végétales sur b. alcalin en noir verdâtre que les oxydants (bichromate de sodium et ac. sulfurique) convertissent en noirs intenses.

En remplaçant le phénol par le crésol commercial, on obtient des nuances brunes.

Perfectionn. à la préparation de matières colorantes [*Read Holliday, Turner, Dean*] (E. P. 17740, 17 août 98-1er juill. 99).

L'action du S sur le *p.*-aminophénol donne des couleurs dont la nuance et la solubilité varient avec la proportion de S et la température.

On obtient des mat. col. en chauffant des proportions moléculaires de para-aminophénol et d'un des composés suivants : phénol, crésol, naphtol et *o.*-toluidine parasulfoniques, dérivés nitrosés du phénol, crésol α et β-naphtol et des dioxynaphtalènes, enfin aminoazobenzène et toluène.

Enfin les substances formées par l'action du *p.*-aminophénol et les composés précédents chauffés à 150-200° C. avec 5 parties de sulfure de sodium et trois quarts de S fournissent des colorants qui teignent les fibres végétales en noir.

Ex. I : 10 k. *p.*-aminophénol sont chauffés à 150-170° pendant 2-3 h. avec 5 k. S. Le produit se dissout en bleu rougeâtre dans une sol. d'alcali caustique ou de sulfure alcalin.

Ex. II : 1 k. *p.*-aminophénol, 2 k. S à 200-250° pendant q. q. h. Produit sol. dans les alcalis en bleu vert.

Ex. IV : On chauffe 1 k. d'un des produits obtenus dans ex. I ou II, avec 25 k. soude caustique et 5 k. S à 180°. Les produits obtenus teignent les fibres végétales en noir.

Ex. V : On chauffe 109 k. *p.*-aminophénol, 174 k. *p.*-sulfophénol, pendant quelques h. à 160-180°. La mat. col. ainsi produite se dissout dans les alcalis en bleu foncé.

Ex. VIII : 10 k. du produit formé dans l'ex. précédent sont chauffés qq. h. à 150-250° avec 30 k. de sulfure de sodium crist. et 7 k. 5 S.

Le colorant obtenu teint les fibres végétales en noir.

(*Il est curieux de noter que ce brevet ne mentionne même pas la* E. P. 9443[94] *de Vidal et de la Soc. an. des Mat. col. de Saint-Denis, sur l'action du S et du sulfure de sodium sur le p.-aminophénol et les produits qui lui donnent naissance par réduction.*) *Les colorants lancer par la maison Read Holliday sous les noms de* « Cross dye Bluck B, 2B, 4B, 6B, Cross dye Navy *et* Cross dye Cutch *dérivent de ce brevet probablement.*

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

COULEURS SUR LA FIBRE. — **Production de couleurs azoïques insolubles sur la fibre de nuances allant du violet noir au noir foncé** [*Meister*] (E. P. 17075, 8 août 98-1er juill. 99).

Digitized by Google

D'après la D. P. 98432 (*R. G. M. C.*, **2**, 320), *qui vient d'être abandonnée*, on obtenait des nuances brunes solides par l'impression de tétrazocarbazol sur la fibre préparée au β-naphtol.

Le brevet dont il s'agit revendique l'emploi du *p.*-diaminodiméthylcarbazol; l'introduction des deux groupes méthyl fait virer la nuance vers le bleu et l'on obtient sur fond β-naphtol des noirs violets très solides à la lumière et au savon.

Ex. : *Apprêt de β-naphtol :*

30 gr. de β-naphtol.
50 cc. soude caustique à 22° B.
50 gr. de gomme adragante 6 %.
30 gr. de ricinate d'ammoniaque.
1000 cc. d'eau.

Couleur d'impression :

500 cc. de la solution tétrazoïque.
500 gr. d'épaississant à l'amidon.
60 gr. d'acétate de sodium.

Pour préparer la solution tétrazoïque, on dissout 33 gr. de sulfate de diaminodiméthylcarbazol dans 300 cc. d'eau et 15 gr. d'acide sulfurique 66° B. ; on ajoute 100 gr. de glace, puis 52 cc. d'une solution de nitrite de sodium à 29 %, on dilue à 500 cc.

On imprime les tissus apprêtés au β-naphtol, sèche, lave et savonne.

Production de teintes solides sur la fibre de laine par chromage des matières colorantes monoazoïques dérivant de l'ac. picramique [*Meister*] (E. P. 16893, 4 août 98-1er juill. 99). Voy. B. F. 280329, *R. G. M. C.*, **3**, 98.

Ces matières colorantes font l'objet du E. P. 11437, *R. G. M. C.*, **3**, 209.

HISTOIRE DOCUMENTAIRE DE L'INDUSTRIE DE MULHOUSE ET ENVIRONS AU XIXe SIÈCLE.

(ENQUÊTE CENTENNALE.)

AVANT-PROPOS

Les bulletins de la Société industrielle de 1855 renferment un premier rapport de M. le Dr Penot sur les institutions de prévoyance fondées par les fabricants du Haut-Rhin en faveur de leurs ouvriers, et, en 1867, à l'occasion de la deuxième Exposition universelle de Paris, un second travail, beaucoup plus important encore, dans lequel M. le Dr Penot passe en revue toutes les institutions privées du Haut-Rhin ; en 1878, sous le titre de : *Enquête décennale sur les institutions d'initiative privée destinées à favoriser l'amélioration de l'état matériel et moral de la population dans la Haute-Alsace*, c'est tout un volume qui résume les documents recueillis alors par le Comité d'utilité publique, sous la direction du regretté M. Engel-Dollfus, son secrétaire, et que publia la Société industrielle.

En raison de ces précédents et de l'intérêt tout particulier que la Société industrielle a toujours attaché à cet ordre de questions, le comité d'utilité publique n'a pas reculé, en 1889, devant la tâche d'une nouvelle enquête décennale, tâche bien lourde, car il fallait élargir encore le cadre de l'enquête de 1878, afin d'y faire entrer les nombreuses caisses de secours, d'épargne ou de prêts constituées sous l'impulsion du Gouvernement, les Corporations industrielles contre les accidents, la vieillesse et la maladie, etc., organisées par voie législative. On y ajouta aussi un chapitre sur les grands travaux d'intérêt général, tels que chemins de fer, tramways, canaux, bassins de retenue d'eau, etc., etc.

Le comité d'utilité publique, fidèle à tous ces précédents et à la mission qu'il tient de la Société industrielle, se préparait à réunir les documents d'une nouvelle enquête décennale à publier en 1899 ou 1900, lorsque la Société a été saisie par l'un de ses membres, M. Ernest Meininger, d'une proposition tendant à publier, à l'occasion de l'avènement du XXe siècle, une enquête ou un travail résumant l'histoire industrielle de notre pays au XIXe siècle, et particulièrement celle de la ville de Mulhouse. Acceptant les idées qui lui ont été suggérées par son honorable membre, la Société a chargé son Comité d'histoire, de statistique et de géographie, de réunir les éléments d'un pareil travail. Le programme présenté par M. Meininger était très étendu : il visait une étude complète de la vie municipale, commerciale et industrielle de Mulhouse.

Le comité n'a pas cru devoir tout d'abord l'accepter dans toute son étendue; il a voulu borner son enquête à l'industrie seule, en s'attachant surtout à mettre en relief les plus importantes et les plus développées des industries exploitées dans la région. Il s'est divisé dans ce but, après avoir fait appel au concours d'un grand nombre des membres compétents de la Société, en un certain nombre de sous-commissions ou groupes chargés chacun de l'étude d'une de ces industries. C'est de cette collaboration de tous les membres de bonne volonté de la Société industrielle qu'est sorti le travail qui voit le jour aujourd'hui.

Nous devons ajouter seulement que le comité a été amené, par les difficultés mêmes en face desquelles il s'est trouvé souvent, à étendre et à développer son programme primitif, et à se rapprocher de celui de M. Meininger. En se rendant compte de la peine qu'on a aujourd'hui à retracer avec exactitude, tout en évitant les détails superflus, une histoire remontant à un siècle et même au delà, il s'est dit qu'il se devait à lui-même, à la Société industrielle et à la ville de Mulhouse de compléter son travail en y ajoutant quelques indications sur les grandes modifications survenues à Mulhouse même, en dehors de l'industrie, dans ses voies de communication, ses procédés d'éclairage et de chauffage, sur le développement de ses établissements scolaires, religieux et autres, bref sur toute sa vie municipale. Ces divers chapitres présentent un résumé forcément plus succinct que ceux destinés à l'industrie proprement dite, qui est toujours restée notre objectif principal.

Pour ceux-ci, le programme général des groupes a été le suivant : former la liste de tous les établissements dépassant une certaine importance et ayant exploité l'industrie considérée, en indiquer les dates de fondation, les raisons sociales successives avec la liste de ses chefs et associés successifs et les dates correspondantes, dans la mesure du possible; puis, passer en revue les modifications importantes intervenues dans l'outillage industriel, ses perfectionnements essentiels et successifs, indiquer les salaires payés aux ouvriers aux diverses époques et les modifications essentielles adoptées dans la construction des bâtiments industriels, leur éclairage, leur chauffage, etc., etc.

Digitized by Google

Ce programme a été suivi par tous les groupes plus ou moins complètement, avec plus ou moins de succès, suivant la facilité qu'ils ont eue à se procurer des documents complets, suivant aussi le hasard des circonstances qui permettaient quelquefois de retrouver quelques témoins des époques lointaines considérées, ou quelque document historique ancien relatant les transformations, les progrès, les crises et les incidents qui ont hâté ou retardé le développement de certaines branches d'industrie.

Le comité, en soumettant aujourd'hui son travail à l'appréciation du public, a la conscience d'avoir fait tout ce qui était en son pouvoir pour le rendre aussi complet et exact que possible, sans rien oublier de réellement essentiel des phases successives qu'il a eu à développer et à décrire.

Puisse-t-on juger qu'il n'est pas resté trop au-dessous de sa tâche, et n'a pas trop démérité de la confiance qui lui a été accordée !

Le comité a décidé de ne pas limiter ses recherches industrielles à la ville de Mulhouse seule, mais de les étendre à ses environs immédiats, en y comprenant les vallées d'Altkirch, Masevaux, Thann, Wesserling, Guebwiller et Soultzmatt. C'est à regret qu'il a dû renoncer à les pousser jusqu'à Colmar, Sainte-Marie-aux-Mines et la vallée de Munster, beaucoup des établissements de ces régions ayant été, à leur origine, en quelque sorte des colonies de Mulhouse et fondés par des citoyens de cette ville. Mais cette extension de son programme lui a paru trop difficile à réaliser par lui, et il a dû se limiter à un rayon moins étendu, espérant qu'il se trouvera, prochainement peut-être, dans ces régions, quelques hommes de bonne volonté pour se charger de suppléer à la lacune forcée qu'il laisse dans l'histoire de notre département.

Le programme du travail que nous livrons aujourd'hui à l'impression comprend d'abord le résumé de l'activité du conseil municipal de Mulhouse, ou l'histoire municipale de la ville, condensée en dix-huit chapitres dont nous donnons ci-dessous les titres, puis les rapports des divers groupes constitués par le comité d'histoire, de statistique et de géographie, et qui sont :

1er groupe : Filature de coton.
2e — Filature de laine, de soie et d'autres matières textiles.
3e — Tissage (coton, laine, soie, etc., tissus élastiques).
4e — Laine cardée et fabrication des draps ; tannerie.
5e — Blanchiment, impression, teinture et apprêts.
6e — Papiers, papiers peints, lithographie, typographie, photographie.
7e — Produits chimiques, industrie des couleurs, épaississants, etc.
8e — Gravure sur rouleaux, dessins industriels.
9e — Constructions mécaniques.
10e — Industries du bâtiment et travail du bois.
11e — Autres industries : bières, grains et meunerie, pâtes alimentaires, liqueurs, margarine, fabrication du sucre, etc., industries disparues.
12e — Commerce, maisons de commerce et banques.
13e — Chauffage, éclairage, combustible.
14e groupe : Voies de communication, diligences, chemins de fer, canaux, postes, télégraphes, téléphones, etc.
15e — Traité de commerce, vente, exportation, importation, syndicats.
16e — Archives, renseignements sur les documents anciens, vues d'établissements.
17e — Institutions d'utilité publique, Société industrielle.

N. B. — Les 12e et 15e groupes ont été réunis en un seul.

Les divers chapitres de l'histoire municipale qui figurent en tête du présent volume sont :

I. Histoire.
II. Administration et conseil municipal. Finances.
III. Écoles.
IV. Cultes.
V. Sociétés industrielles.
VI. Sous-préfectures et tribunaux.
VII. Hôtel de Ville.
VIII. Régime des eaux.
IX. Voirie, alignement.
X. Nouveau quartier.
XI. Marchés.
XII. Abattoirs.
XIII. Hôpitaux.
XIV. Cimetières.
XV. Théâtres.
XVI. Voies de transport et de communication.
XVII. Casernes, garnison.
XVIII. Divers.

NÉCROLOGIE

SCHEURER-KESTNER

Au moment de mettre sous presse, nous parvient la nouvelle de la mort de Scheurer-Kestner après une longue et très douloureuse maladie. Malgré sa vie politique, Scheurer-Kestner a joué un grand rôle dans la science chimique appliquée à l'industrie, et ses nombreux mémoires, publiés dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, offrent le plus grand intérêt. Nous rappellerons en particulier ceux relatifs aux *Huiles pour rouge turc*, et la suite de ceux concernant le *Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux*, qui ont été réunis en un volume.

Scheurer-Kestner a beaucoup fait pour développer la chimie en France ; on se rappelle cette souscription qu'il entreprit pour augmenter les ressources de la Société chimique de Paris et qui produisit près de 150000 francs. Scheurer-Kestner était administrateur de la Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse. Il ne nous appartient pas de juger ici l'homme privé ; ce fut un caractère et une conscience, un juste !

Nous envoyons à sa famille éprouvée, et en particulier à son frère, M. Albert Scheurer, notre collaborateur, nos sentiments de sincère condoléance.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÉVRE.

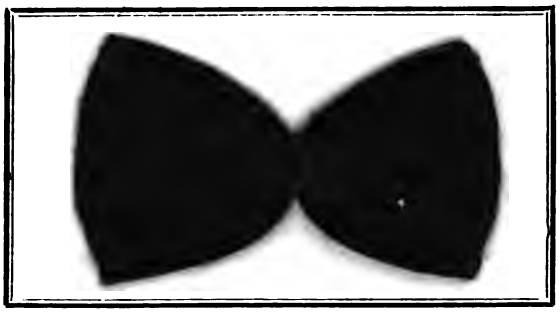
Imprimé à Corbeil, par Éd. Crété, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

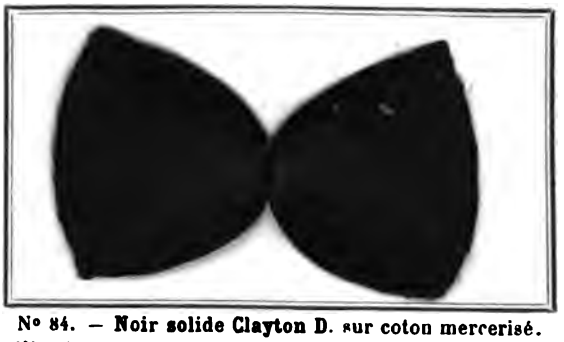
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 34 Tome III. 1er Octobre 1899.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XII.



N° 83. — **Noir solide Clayton D.**



N° 84. — **Noir solide Clayton D.** sur coton mercerisé.
(*Clayton Aniline* (r)

N° 85. — **Bleu nitroso M. D.** sur tissu soie et coton (*Meister*).

N° 86. — **Bleu nitroso A. D.** avec réserve blanche sur tissu soie et coton (*Meister*).

N° 87. — **Bleu nitroso 15 M. R.** avec réserves colorées (*Meister*).

N° 88. — **Bleu nitroso 15 M. R.** sur pilou (*Meister*).

N° 89. — **Noir anthracène au chrome F.** sur laine à tricoter.

N° 90. — **Noir immédiat** sur filés de coton.
(*Cassella* et *Manufacture Lyonnaise.*)

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année — N° 35. — Tome III — 1er novembre 1899

LA QUESTION DU MERCERISAGE

Cette question toujours importante est loin d'être terminée au point de vue juridique. C'est en Allemagne que se livre la lutte d'où sortira le monopole ou la liberté du mercerisage. Nous croyons intéressant de reproduire plusieurs documents relatifs à la question examinée au point de vue de la législation des brevets, et une très intéressante lettre concernant la question de priorité.

Voici cette lettre :

« Monsieur le Directeur,

« Dans le numéro de septembre de votre excellent journal, p. 319, vous publiez le procès-verbal du Comité de chimie de la Société Industrielle de Mulhouse, lequel reproduit les conclusions de la commission nommée pour étudier la validité des brevets Thomas et Prévost. Sous leur forme brève, ces conclusions ont une très grande importance, étant données la notoriété de la Société et de son Comité de chimie, ainsi que la valeur personnelle des membres dont il est composé.

« Aussi aurait-on aimé à connaître les considérants qui ont amené le Comité à prononcer la « non-nouveauté des brevets Thomas et Prévost, « par rapport aux procédés déjà publiés ou bre- « vetés ».

« Ayant étudié la question à fond, j'ai pensé, Monsieur le Directeur, qu'avec votre impartialité habituelle, vous me permettriez, non d'établir la validité des fameux brevets, qui est d'ordre judiciaire, et conséquemment hors de ma compétence, mais de montrer qu'à côté du point de vue juridique il y a, moralement parlant, une question de paternité d'invention qui, à mon avis, appartient à MM. Thomas et Prévost. Je me hâte d'ajouter que cette paternité n'implique nullement la valeur légale des brevets ou plutôt du brevet Thomas et Prévost.

« Il arrive, en effet, encore assez fréquemment qu'une invention, réelle et reconnue telle, tombe dans le domaine public, parce que le brevet qui la protège a été mal pris. Les exemples abondent; le mercerisage avec tension rentre-t-il dans ces exemples : les tribunaux en décideront.

« Mais au point de vue moral, au point de vue invention, toute législature mise à part, il reste à savoir si Thomas et Prévost sont des inventeurs, ou des plagiaires ; s'ils ont réellement trouvé par eux-mêmes leur procédé, ou s'ils se sont inspirés des brevets Lowe qui leur ont été opposés comme antériorité : cela m'a paru d'autant plus intéressant que l'un des auteurs du procédé de mercerisation sous tension est Français (1) et qu'en conséquence, votre pays, Monsieur le Directeur, est intéressé dans l'origine d'une invention dont l'importance industrielle grandit chaque jour.

« Il y a un fait indéniable, incontesté d'ailleurs : avant Thomas et Prévost, on n'avait jamais donné *industriellement* au coton, le brillant de la soie : ce sont eux les véritables créateurs de cette industrie, c'est un mérite qu'à défaut d'autre on ne peut leur enlever. En sont-ils aussi les inventeurs ?

« Pour répondre à cette interrogation, il faut examiner attentivement les brevets Lowe, qui ont été cités souvent. On a particulièrement insisté sur le mot « brillant » qu'ils renferment, et on en a conclu que Lowe était l'inventeur du mercerisage avec tension. Ces conclusions, à mon avis, sont exactes et inexactes; elles sont exactes en ce sens que c'est Lowe, en effet, qui le premier a eu l'idée de merceriser le coton non en le tendant, mais en l'empêchant de se rétrécir ; elles sont inexactes si l'on veut dire que Lowe a donné au coton le brillant de la soie. Car Lowe n'a pas obtenu ce brillant, ou, s'il l'a eu, il n'en a pas été frappé et n'en a tenu aucun compte ; je vais le démontrer.

« Je discuterai les deux brevets anglais Love, l'un n° 20314 du 17 décembre 1889 et l'autre n° 4452 du 21 mars 1890; leur brevet français n'est que la réunion en un seul de leur deux brevets anglais.

(1) M. Prévost est, en effet, un Lyonnais établi à Crefeld depuis une quinzaine d'années, et il est resté Français.

Digitized by Google

« Les titres de ces derniers sont :

« *N°* 20314 :

« *Improvements in the treatment of or finisling of manufactured or partially manufactured materials from cotton or similar fabris or other substance centaining cellulose.*

« *N°* 4452 :

« Même titre avec une différence insignifiante :... *or other cellulosic fibres.*

« En français, ce titre se traduit par :

« *Perfectionnement dans le traitement ou le fini des tissus de coton ou fibres similaires ou autres substances contenant de la cellulose manufacturée ou partiellement manufacturée.*

« Le passage du brevet Love ayant servi de base à l'antériorité est celui dans lequel l'auteur (brevet n° 4452), après avoir mercerisé le coton et l'avoir empêché de se rétrécir (ce qui revient à merceriser sous tension), décrit les propriétés du coton ainsi traité.

« Voici ce passage :

«*This modified material possesses the advantages of being considerably stronger of having greater capacity of absorbing natural moisture ; of having a more regular close and* glossy appearance *together with the property of attaining a deeper shade with the use of the same quantite of dye, and of attaining depth and quality of colour hitherto unattainable with certain dyes, the colours se dyed being faster to both chemical and actinic destruction.*

« Des mots « *glossy appearance*, » on a conclu que Lowe avait donné au coton l'apparence de la soie, et qu'il était arrivé à ce résultat par la tension. Cette conclusion est selon moi erronée.

« En effet, dans la patente anglaise 20314 du 17 décembre 1889, c'est-à-dire antérieure à la précédente, on trouve les mêmes mots « glossy appearance », et cependant dans ce brevet, Lowe ne parle nullement d'empêcher le rétrécissement de la fibre, par conséquent il mercerise *sans tension.*

« Si donc il emploie les mêmes mots pour désigner l'aspect du coton dans deux opérations différentes, l'une *sans* tension, l'autre *avec* tension, c'est que dans les deux cas le résultat était le même et que la tension n'avait pour lui aucune influence sur le brillant. Mais alors pourquoi Lowe employait-il la tension? Il l'explique lui-même : pour éviter le rétrécissement du coton et par cela lui redonner la même valeur marchande qu'avant le mercerisage qui lui avait fait perdre beaucoup de longueur.

« Quant au brillant, Lowe s'en occupe si peu qu'il termine ses brevets en s'exprimant ainsi :

« *The cloth may subsequently, if desired, be finished by any of the ordinary methods with size, china-clay or other filling or loading material at present employed in the finishing of some kinds of textile materials, and may be beetled and callendered.*

« On conviendra que si Lowe avait eu en vue obtention du brillant de la soie ou même si ce brillant l'avait frappé, il ne l'aurait pas fait disparaître sous une couche de kaolin.

« Cependant Lowe a eu du brillant puisqu'il le spécifie ; quel est donc ce brillant? Il suffit de lire la patente pour voir que Lowe l'attribue au mercerisage seul et non à la tension, et il prend bien soin d'expliquer que celle-ci (stretching) n'*altère* aucune des propriétés communiquées par la soude au coton et que l'on retrouve dans le coton non rétréci toutes les qualités du coton rétréci par le mercerisage.

« Voici le passage en anglais (brevet n° 4452).

« *The stretching does not alter any of thes properties attributable to the sodaizing of the fabrik wile at the same time all loss of length is obviated, the thickening or increased coar seness of the fibres is reduced and more than that the fibres are even finer than in the fabric before treatment.*

« Il ressort donc clairement de l'examen critique des deux brevets anglais Lowe (1) :

« 1° Que Lowe n'a pas eu entre les mains du coton ayant le brillant de la soie ; il ne mentionne nulle part ce brillant, et la façon dont il traite finalement sa marchandise démontre que le brillant observé (*glossy appearance*) devait être faible.

« 2° Que ce brillant est attribué par Lowe à l'action *seule* de la soude et que, d'après lui, le non-rétrécissement du coton (tension) n'y intervient d'aucune façon.

« 3° Que Lowe empêche le coton de se rétrécir, non pour lui communiquer du brillant, mais uniquement pour le ramener à sa longueur primitive.

« Thomas et Prévost ont-ils connu les brevets Löwe ? Je ne le crois pas ; en voici les raisons :

« Leur brevet français 259625 du 11 septembre 1896 a pour titre :

« *Procédé permettant de donner au coton l'aspect de la soie.*

« Voilà une première différence, et essentielle, avec les brevets Lowe ; elle indique nettement le but vers lequel tendent les auteurs. Comment Thomas et Prévost sont-ils arrivés à leur découverte? Il suffit de considérer les brevets antérieurs qu'ils ont demandé et qui ont trait à l'obtention de doubles teintes sur tissu soie et coton. Ils arrivaient à ces doubles teintes par l'action de la soude qui mercerisait le coton et laissait la soie intacte ; à la teinture, le coton devenait plus foncé. Mais un inconvénient se présentait, la perte de largeur, et alors, comme Lowe, Thomas et Prévost veulent empêcher ce rétrécissement, d'où mercerisation de l'étoffe tendue. Plus attentifs ou plus heureux que le chimiste anglais, ils observèrent le brillant du coton, poussèrent leurs essais dans ce sens et arrivèrent à un procédé pratique pour donner au coton l'aspect de la soie. La preuve de ce que j'avance, ai-je dit, se trouve dans les brevets français antérieurs au n° 259625 ; on la trouve

(1) Quoiqu'il le pretende aujourd'hui ; mais les textes sont là.

Digitized by Google

aussi dans le brevet allemand n° 85564, dont le titre, traduit en français, est :

« *Perfectionnements dans le mercerisage des fibres végétales avec des lessives alcalines ou acides, caractérisé par ce fait que la fibre végétale en écheveaux ou en pièces est soumise, à l'état tendu, à l'action des bases ou des acides et laissée dans cet état jusqu'à ce que la tension intime de la fibre soit diminuée, afin d'éviter son rétrécissement.*

« On comprend que les tribunaux allemands aient admis l'analogie de ce brevet avec celui de Lowe n° 4452. Comme Thomas et Prévost n'ont pas d'autre brevet allemand (en dehors de son addition n° 97664 du 18 mars 1898, dans laquelle alors ils citent Lowe) croit-on vraiment que s'ils avaient connu les brevets anglais de Lowe ils eussent pris une pareille patente? Assurément non. En préparant leurs brevets, ils étaient de bonne foi, et ils ne breveţaient que le résultat de leurs propres travaux. Ils ignoraient les travaux de Lowe, comme celui-ci ignorait lui-même la découverte de son compatriote Marcer.

« Aussi, pour moi, Thomas et Prévost sont bien les inventeurs du procédé industriel pour donner au coton le brillant de la soie. C'eût été justice que le Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse le proclamât, à côté des réserves faites sur la validité des brevets Thomas et Prévost.

« Il est possible que cette validité soit en effet contestée, juridiquement parlant; mais elle dépend de circonstances indépendantes de ce que je viens de démontrer.

« On peut en effet se demander si, en suivant les indications du brevet Lowe, on n'arrive pas à donner à du coton le brillant de la soie, et aussi si les détails donnés dans le brevet français n° 259625 sont suffisants pour protéger l'invention de Thomas et Prévost.

« Ces questions sortent du point de vue auquel je tiens à rester : à savoir qu'il est juste d'attribuer à Thomas et Prévost l'honneur d'avoir trouvé un procédé pratique et industriel pour donner au coton l'aspect de la soie.

« En vous priant d'excuser cette longue lettre, et vous remerciant, etc., etc. (suivent des compliments que nous passons).

« *Un de vos premiers abonnés.* »

Voici maintenant les documents d'ordre juridique.

*
* *

SITUATION LÉGALE DU MERCERISAGE EN ALLEMAGNE

Par M. Albert RŒMER (1).

On n'a pas encore résolu la question de savoir si en Allemagne le mercerisage peut être pratiqué comme domaine public ou si, limité à certains brevets, il n'est permis qu'à quelques privilégiés. Nous allons brièvement exposer comment s'est développée jusqu'ici la situation légale de ces brevets en Allemagne et dans quelle phase se trouvent les nombreux procès actuellement en cours à ce sujet.

On sait le vif intérêt qu'a suscité parmi les fabricants de matières textiles la publication du procédé de mercerisage donnant au coton un brillant soyeux. De nombreux brevets furent sollicités, les uns n'ayant pour but que de simples modifications du procédé connu, les autres contenant de réels perfectionnements. Ces derniers visaient naturellement des dispositions mécaniques qui demandent encore à être perfectionnées. Quant au procédé de mercerisage proprement dit, la question semble être résolue par les énonciations mêmes des brevets anciens et nouveaux. Elle a d'ailleurs été traitée à fond dans de nombreux articles de journaux spéciaux, et où la discussion s'élève c'est sur le point de savoir si le droit de merceriser le coton n'appartient qu'à certains brevets. On trouve des renseignements généraux sur cette question et sur les brevets qui s'y rattachent, ainsi que sur l'exposé impartial des choses et l'éclaircissement critique de la question dans l'ouvrage de Paul Gardner : *Le mercerisage du coton*, Berlin, 1898, et dans un mémoire du Dr H. Buntrock (1).

Les brevets intéressant la pratique du mercerisage en Allemagne sont surtout ceux de Thomas et Prévost, exploités exclusivement depuis 1898 par la Baumwoll-Industrie gesellschaft, J. P. Bemberg, à Barmen. L'ancienne D. R. P. 85564, du 24 mars 1897, a été déclaré nulle le 9 juin 1898 par le Patentamt, arrêt qui a été confirmé le 21 janvier 1899, par le tribunal impérial. Un deuxième brevet présenté le 3 septembre 1895 fut obtenu le 18 mars 1898. C'est la D. R. P. 97664 du maintien ou de l'annulation de laquelle dépend la question de savoir si en Allemagne le procédé de mercerisage, sous cette forme, peut être oui ou non pratiqué librement. L'infortune du brevet et ses rapports avec l'ancien, maintenant annulé, n° 85564, le brevet anglais de Lowe 4452, du 21 mars 1890 (particulièrement mis en question) et le brevet français de Brodbeck et Esquison du 14 juin 1890, tout cela a été traité à fond dans la *Färber Zeitung* (1899, **10**, 205, 222, 237). Autour de ce brevet gravitent tout un enchaînement de procès qui touchent au plus haut point les concessionnaires et, depuis des années, les intérêts vitaux de toute l'industrie textile. Le maintien de ce brevet, attaqué par un certain nombre de demandes en nullité, est devenu incertain. La plus ancienne de ces demandes a été présentée en mai 1898, lorsque la publication officielle n'avait pas encore été faite, laquelle ne le fut que quatre mois et demi plus tard, fin juillet. Cette première demande en nullité était liée intimement à la procédure en plainte et opposition qui avait précédé la délivrance du brevet. D'autres demandes en nullité se produisirent lorsque les brevetés, encouragés par le brevet obtenu, entreprirent d'interdire le mercerisage à d'autres maisons de l'industrie textile, et leur dénièrent, par la voie des tribunaux ordinaires, le droit de mettre sur le marché des fils et des tissus à éclat soyeux. En se servant du procédé, ces maisons s'appuyaient sur les publications antérieures. que nous avons men-

(1) *Chemiker Zeitung*, 1899, n° 79.

(1) *Zeitschr. angev. Chem.*, 1898, 479, 981, 1106; 1899, 613, 664.

Digitized by Google

tionnées plus haut, ou sur des demandes de brevets de dates plus récentes, se considérant avoir le droit, vis-à-vis de la D. R. P. 97664, de faire le mercerisage.

On était à même de prouver qu'en travaillant point par point d'après les *anciennes indications* on obtenait du coton à éclat soyeux et qu'il ne dépendait que de choisir judicieusement la matière première pour obtenir cet éclat soyeux sur la fibre. En représentation de ces intérêts et poussés par les plaintes particulières des détenteurs de la D. R. P. 97664, les défendeurs se trouvèrent dans la situation forcée de se joindre à cette première demande en nullité ou de présenter spontanément une demande en nullité contre le brevet. C'est ainsi qu'il est arrivé qu'outre la première demande en nullité nommée ci-dessus, il y a encore en suspens au Patentamt cinq autres demandes semblables.

Aucune solution n'est intervenue, ni pour l'exécution des demandes en nullité concernant le maintien de la D. R. P. 97664, ni pour l'une des plaintes privées qui ont été présentées par les détenteurs du brevet pour soi-disant contrefaçon. Aussi longtemps que le brevet en question subsiste légalement, il va de soi que ses détenteurs chercheront à défendre leur domaine par tous les moyens mis à leur disposition; déjà, ils ont intenté devant les tribunaux ordinaires plus de quarante poursuites en contrefaçon, en partie dirigées contre des fabricants travaillant soi-disant d'après leur procédé, en partie aussi contre des négociants et industriels ayant mis sur le marché des fils et tissus obtenus d'après leur procédé. Comme corollaire à ces poursuites, il a été proposé fréquemment d'édicter une disposition temporaire ayant pour but de défendre, sous peine de forte amende : 1° de travailler le coton Maco de façon à obtenir par mercerisage — avec tension de la fibre — un brillant soyeux stable; 2° de trafiquer des produits ainsi obtenus, de les mettre en vente et de les employer.

Les plaignants ne semblent pas avoir réussi pour ce dernier chef, car, autant que l'on sait, aucune de ces dispositions ne leur a été accordée. Dans une des décisions judiciaires émises au sujet de ces dispositions temporaires, il est dit notamment :

« ..... D'autre part, il faut tenir compte qu'en ce qui concerne la question de savoir si le procédé empiète sur la D. R. P. 97664, il y a des rapports absolument contradictoires d'experts les plus en renom, et, dans cet état de choses, c'est-à-dire en présence de ces rapports contradictoires et des demandes en nullité présentées contre la D. R. P. 97664, ce serait faire preuve de rigueur particulière contre les défendeurs que de leur interdire le mercerisage. »

Une autre décision judiciaire de cette nature dit :

« Les plus grands doutes planent déjà sur la portée de la D. R. P. 97664, que la défenderesse contrefait soi-disant en fabriquant son produit..... Cette incertitude concernant la portée de la D. R. P. 97664, que le juge compétent sera seulement appelé à soulever, quant au fond, empêche du même coup de donner une réponse satisfaisante, même pour le procédé actuel, à savoir si celui employé par la défenderesse est une contrefaçon de ce brevet..... Si donc une revendication protectrice sollicitée par la demanderesse contre la défenderesse n'a pas eu de sanction, ce ne sont ni les rapports verbaux, ni les rapports écrits présentés par la demanderesse qui peuvent y remédier, car ils ne sont pas plus probants que ceux provenant de la partie adverse, car ils se contredisent, les uns affirmant, les autres niant la contrefaçon avec la même certitude..... De plus, il n'y a pas eu non plus de sanction en ce qui concerne la disposition temporaire, qui, d'après la demanderesse, devait interdire à la défenderesse de continuer à se servir de son procédé, la preuve n'étant pas faite que le dommage causé soit tel pour nécessiter semblable protection provisoire. Car, en admettant qu'on ne veuille pas refuser à la demanderesse cette protection pour n'avoir prétendu que la défenderesse ait contrefait objectivement sa D. R. P. 97664 en violation du § 4 de la loi sur les brevets et qu'elle n'ait pas agi aussi subjectivement en connaissance de cause, et seulement par négligence, l'obligeant par conséquent, d'après le § 35, à une indemnité, il y aurait motif à la non-adoption de cette mesure, bien qu'elle n'aboutisse qu'à une exécution temporaire de la condamnation que la demanderesse espère seulement encore obtenir dans le procédé en règle. Ce motif, c'est qu'il y a toujours en suspens la question de nullité afférente à la D. R. P. 97664, après la déclaration en nullité — pour manque de nouveauté vis-à-vis du brevet anglais de Lowe — du procédé en question devenu connexe à cause du brevet principal 85664. Car si la défenderesse aurait à subir un lourd dommage du chef de la cessation forcée de son exploitation, c'est-à-dire de l'application du procédé attaqué par la demanderesse, celle-ci, qui de son côté a contre elle l'issue défavorable de la procédure en nullité encore en suspens, ne pourrait, d'après la législation actuelle limitant le temps, s'en tirer qu'après le 1er janvier 1900, que si des conditions tout à fait spéciales venaient à se produire, ce qui est à peine probable, d'après l'état de choses actuel. On comprend alors quel intérêt a la défense à ce que pareil dommage lui soit épargné (dans la conjecture des considérations admissibles); l'intérêt de la demanderesse n'est pas moins grand non plus à être protégé avant l'issue du procès régulier, pour acquérir le droit exclusif d'exploitation de son invention, et ceci doit, d'après l'état de choses, amener à conclure qu'actuellement pour la demanderesse les hypothèses réelles ne peuvent être considérées comme recevables, ni d'après le § 814, ni d'après le § 819 de la C. P. O. »

Il n'a encore été statué définitivement sur aucun des procès intentés en contrefaçon. Il semble que la plupart des tribunaux réservent leur décision et reculent la procédure jusqu'au règlement définitif des demandes en nullité déposées contre la D. R. P. 97664. Semblable remise n'a pas été agréée pour quelques-unes de ces demandes qui sont maintenant en voie de négociation sans qu'on puisse prévoir une solution prochaine.

Nous allons examiner un peu quels sont les motifs qui ont conduit les tribunaux à conclure au renvoi des poursuites. Un tribunal rural à qui les actes de la demande en nullité principale ont été présentés, s'exprime comme suit dans son exposé des motifs :

« Comme on ne peut pas dire que la demande en nullité soit sans issue, à cause de l'importance des motifs présentés en sa faveur, de plus, comme elle s'était déjà produite avant que ce conflit juridique ait été soulevé et qu'elle n'est pas exploitée par la défenderesse seulement, que par conséquent celle-ci ne peut être soupçonnée d'avoir pour but de prolonger la procédure engagée, il semble au tribunal équitable d'attendre la décision du Patentamt, concluante en l'espèce, et de surseoir conformément au § 139 de la C. P. O. »

Digitized by Google

Dans une autre décision concernant une affaire où trois demandes en poursuite étaient simultanément présentées au tribunal, il est dit :

« D'après les déclarations de la demanderesse, il est établi que la D. R. P. 85664, dont le brevet actuellement en question est un brevet additionnel, a été déclarée nulle et qu'une demande en nullité pour le brevet en litige est venue s'y ajouter, comme de plus la défenderesse a donné à entendre que la déclaration en nullité de la D. R. P. 97664 qui nous occupe actuellement est également probable, il ressort, étant donné le pouvoir rétroactif de la déclaration en nullité, que la décision pour le procès en cours dépend de l'existence ou de la non-existence de ladite D. R. P. 97664 formant l'objet de la procédure en nullité mentionnée ci-dessus. »

Une décision toute récente dit :

« Les échantillons de fils présentés par la défenderesse qui, d'après leur étiquetage, comme d'après leur emballage, sont manifestement préparés d'après la D. R. P. 85664, présentent le même éclat soyeux que ceux obtenus d'après la D. R. P. 97664. Il est donc évident et admis d'ailleurs par la demanderesse qu'on obtenait déjà, d'après la D. R. P. 85664, du coton à éclat soyeux ; mais comme le brevet 85664 a été justement déclaré nul parce qu'il manquait de nouveauté vis-à-vis du brevet Lowe, on en peut conclure que l'éclat soyeux doit être obtenu dès qu'on traite seulement du coton approprié d'après le procédé de Lowe ou de Thomas et Prévost et qu'on le tend ou l'étire, et que, par conséquent, l'éclat soyeux produit d'après la D. R. P. 97664 présente, vis-à-vis de la *glossy appearance* déjà obtenue par Lowe et décrite publiquement, un caractère de nouveauté bien plus au point de vue du nom bien approprié qu'au point de vue de l'invention..... Le conflit de droit n'est nullement mûr encore pour qu'il soit décidé au principal, d'autant plus que les rapports présentés par les parties, si utiles qu'ils aient pu être pour éclairer le tribunal sur la question, ne peuvent prétendre juridiquement à aucune autre valeur qu'à celle d'interprétation de partie à partie ; en outre, ils ne partent pas toujours de points de vue prépondérants pour le tribunal. Dans ces conditions, il était indiqué de faire usage du droit que confère le § 139 de la C. P. O., c'est-à-dire d'attendre l'issue de la procédure connexe en nullité en instance devant le Patentamt, que les deux parties doivent désirer prochaine. On pourra seulement alors examiner de quelle valeur pourront être les preuves offertes et, s'il y a lieu, sur quelles questions les experts pourront donner leur avis. »

Les procès les plus laborieux sont naturellement ceux où les tribunaux s'engagent dans l'audition d'experts, dans des rapports, contre-expertises, etc. Qu'est-ce qui n'a pas déjà été présenté et discuté sous ce rapport, et avec quelle subtilité n'a-t-on pas cherché à découvrir des différences réelles ou prétendues telles dans le procédé de Lowe, Thomas et Prévost et aussi d'autres brevets? Il est compréhensible qu'avec la diversité dans la torsion et dans le filage du fil de coton et la diversité du produit fibreux formant le fil lui-même, il y ait matière à de nombreuses questions litigieuses qui ne peuvent être résolues du coup. Et quand bien même il semblerait que la D. R. P. 97664, dans sa revendication et sa description détaillée, voulût donner aussi simultanément avec le procédé son explication scientifique, il ne peut qu'être indifférent aux défenseurs de la D. R. P. 97664 — ce qu'ils avouent d'ailleurs eux-mêmes à un endroit — que cette question purement scientifique soit soumise à la décision des tribunaux. Ce qui plutôt est et reste le point essentiel, c'est de savoir si, d'après la D. R. P. 97664, l'éclat soyeux a été en premier lieu obtenu, ou si l'on était déjà à même d'obtenir ce brillant soyeux d'après les brevets et travaux antérieurement connus et si la production et l'obtention de celui-ci ont été réelles. La seconde question importante est celle de la priorité, à savoir notamment si la D. R. P. 97664 peut avoir son action légale à dater du 3 septembre 1895 ou s'il est plus exact que cela soit à une date ultérieure, époque à laquelle la notion de l'éclat soyeux avec un changement de structure soi-disant tout spécial a été introduit dans l'exposé du brevet dont le but primitif était tout différent.

La seconde question quant à la priorité ne doit pas être résolue ici. Elle est en partie d'essence purement juridique ; on prétend, d'une part, que l'examen de la priorité n'est pas de la compétence du juge (Processrichter) lorsque le Patentamt a fixé la date de validité d'un brevet, tandis que, d'autre part, cette prétention est discutée et cette compétence reconnue au juge ordinaire. En ce qui concerne la première question concernant l'obtention d'éclat soyeux avant l'application de la D. R. P. 97664, elle est niée naturellement par les détenteurs du brevet. On se base sur l'examen laborieux et approfondi que le Patentamt en a fait et aussi sur une déclaration de Lowe du 25 novembre 1898, disant qu'il n'avait pas été obtenu d'éclat soyeux d'après son brevet anglais (1). Il y a toutefois contre ceci des arguments très importants et probants :

1° Thomas et Prévost, travaillant d'après le procédé de la D. R. P. 85664 et désignant leur produit expressément comme traité d'après ce procédé, ont mis sur le marché du fil, reconnu comme provenant de coton Maco, qui présente le même éclat que celui du fil obtenu maintenant par eux d'après la D. R. P. 97664 et dont l'examen microscopique n'accuse aucune divergence.

2° Les susnommés engagèrent, durant le litige pour la D. R. P. 85664, leurs anciens clients pour le fil de coton à éclat soyeux à fournir, dans leur intérêt, des déclarations. Une de ces déclarations dit : « Je déclare par la présente que la maison Thomas et Prévost m'a livré le 22 avril 1895 et le 25 juin 1895 des parties de coton mercerisé, sous les n°s 18152/53 et 18478, d'un grand éclat soyeux tel que ne l'a montré aucun des cotons connus jusqu'ici. Crefeld, le 19 janvier 1899. Signé : Th. et C. »

3° Un spécialiste anglais fait cette déclaration sous forme administrative : « I do hereby solemnly and sincerely declare and affirm as follows : That I am well aware of the processes described in the specifications of the English Patent of Mercer n° 13296 of 1850 and in the English Patent of Lœwe n° 4452 of 1890 in the latter of which the farn or fabric is stretched to give it a silky or lustrins appearence. That prior to the yen 1895 I san and examined samples of Egyptian cotton yarn and fabric which had been treated with a strony alkaline lye and then stretched and which had a silky and lustrous appearence importance to it thereby. »

(1) Comparez aussi la *Chem. Ztg*, 1898, **22**, 485, où Löwe a fait en Angleterre une déclaration analogue dont il voulait se servir pour rendre de nouveau sans effet sa revendication contre les brevets anglais de Thomas et Prévost ; on sait que, malgré cette déclaration, les brevets ont été déclarés nuls en Angleterre.

Digitized by Google

4° Lowe lui-même a dit également sans équivoque qu'on obtenait d'après son procédé un éclat soyeux et a présenté de ces fils à des témoins dignes de foi. C'était il est vrai à une époque où il n'était pas encore influencé et où, comme adversaire des brevets qui commençaient à s'introduire, il les combattait pour défendre ses anciens droits. Lowe écrit dans une lettre du 22 juillet 1897 :

« That the Patent of Thomas et Prevost are anticipated by both my English and Freanch Patent of 1890..... These two Patents cover and anticipate all others that have so far come to my knowledge..... whicht will completely reslize the process and obtain the lustre, regularity, dyeingpower and strength which are the objects of the Process..... Yon are aware of coarse that Thomas et Prevost's Patent is annulled in England a few weeks ago. The French and German Patent will be also annuled soon. »

On ne peut pas admettre qu'en accordant la D. R. P. 97664 le Patentamt ait eu en mains toutes les données lui permettant de juger cette question importante et tranchante qui s'est considérablement développée depuis et expliquée par les demandes de poursuites en nullité et les autres conflits. Quoi qu'il en soit, dans l'état actuel des choses, ni les détenteurs du brevet, ni leurs adversaires ne peuvent être satisfaits et il est grandement temps que le Patentamt fasse enfin le nécessaire pour résoudre la question de l'existence ou de la non-existence de la D. R. P. 97664. Aussi longtemps qu'elle ne le sera pas, on continuera à perdre un temps précieux et à accaparer inutilement les tribunaux qui auraient à s'employer pour des choses plus sérieuses.

17 octobre 1899. D.

*
* *

RAPPORT DU Dr SPRINGER DANS UN PROCÈS DE BREVET DE LA MAISON J.-P. BEMBERG CONTRE L' « ACTIENGESELLSCHAFT FÜR TEXTILINDUSTRIE » (SOCIÉTÉ ANONYME D'INDUSTRIE TEXTILE), CI-DEVANT DOLLFUS, MIEG ET Cie, A MULHOUSE (1).

A la Société Anonyme d'industrie textile, ci-devant Dollfus, Mieg et Cie, à Mulhouse.

Vous m'avez exposé, par l'entremise de la maison F.-C. Glaser, les poursuites intentées par la société anonyme J.-B. Bemberg, société d'industrie cotonnière à Crefeld et Oehde, en me communiquant les procédés brevetés qui jouent un rôle dans cette affaire, pour me permettre de vous faire un rapport sur les droits réels existants.

Je résumerai la question comme suit :

Le brevet de la maison Thomas et Prévost D. P. 85564, présenté le 24 mars 1895, protégeait un perfectionnement apporté dans le mercerisage de fibres végétales avec des lessives alcalines ou des acides, se caractérisant par ceci que la fibre végétale, soit sous forme d'écheveaux, soit à l'état tissé, est lavée à l'état fortement tendu, soumise à l'action des bases ou des acides, cette tension étant maintenue (conservée) jusqu'à cessation de la tension intime de la fibre, afin d'éviter son rétrécissement. Le 3 septembre 1895, le Patentamt reçut notification d'un brevet additionnel de la maison Thomas et Prévost, concernant une modification du procédé du brevet principal. Cette modification portait :

« Que les fibres végétales, tissées en écheveaux, étaient traitées sans tension avec des bases ou des acides, que la marchandise rétrécie, encore imbibée du bain préparateur, était allongée jusqu'à obtention de sa longueur primitive et lavée ensuite à l'état tendu jusqu'à cessation de la tension intime de la fibre. »

Avant que ce brevet additionnel fût accordé, la maison Joh. Kleinewefers Söhne, à Crefeld, présenta de son côté au Patentamt, le 25 octobre 1896, un procédé ayant pour objet le mercerisage de la fibre de coton sous forme d'écheveaux se distinguant par ceci qu'on place les écheveaux en position serrée à même sur le manteau perforé, ou disposé d'une façon quelconque, pour permettre l'accès régulier du bain, d'un appareil centrifuge et qu'on projette la lessive alcaline sortant du centrifuge sur la fibre, opération qui est suivie d'un rinçage des écheveaux à l'eau (les écheveaux étant à l'état libre).

Avant la délivrance de ce brevet sollicité par Kleinewefers, Thomas et Prévost présentèrent de nouveau, le 23 février 1898, une description tout à fait nouvelle, accompagnée d'un changement dans la revendication du brevet, demandant que cette forme fût appliquée au brevet additionnel de 1895. Ce fut en concordance exacte avec cette modification que fut délivré le brevet 97664. La modification eut lieu seulement après la décision prise au sujet de la publication de la notification du 3 septembre 1895 (§ 20, Abs. 3, P. G.).

C'est alors que fut délivré le brevet de Kleinewefers sous le n° 102672, le Patentamt intercalant dans la revendication ces mots : « Moyennant utilisation du procédé protégé par le brevet n° 97664. » Depuis le 27 septembre 1897 vous avez, avec l'autorisation de la maison Kleinewefers, exploité le procédé dudit brevet 102672.

Dans l'intervalle, le brevet 85564 a été déclaré nul pour manque de nouveauté. En ce qui concerne le brevet 97664, des actions en nullité sont en suspens.

I. — Les questions de droit suivantes se posent :

1° La réserve faite par le Patentamt dans le brevet 102672 de Kleinewefers « moyennant utilisation du procédé protégé par le brevet 97664 » a-t-elle pour conséquence que le brevet Kleinewefers ne puisse être exploité qu'avec l'assentiment du détenteur du brevet 97664? Ou bien, en cas de litige, dépend-il du tribunal civil d'examiner s'il y a collision des deux brevets et que l'un puisse être exploité sans le consentement du détenteur de l'autre?

D'après la décision connue du tribunal impérial en date du 7 juillet 1894 (Entsch. Bd. 33, S. 149 ff. notamment S. 161) cette question, souvent présentée, a été résolue. Les litiges au sujet de droits en conflit provenant de brevets différents sont des litiges d'ordre civil et appartiennent comme tels aux tribunaux ordinaires; le Patentamt n'a pas à connaître dans la procédure de concession de l'analogie des brevets entre eux, mais c'est au tribunal ordinaire à décider en procédure civile.

2° Si on devait admettre le cas qu'au sens technologique l'emploi réel du procédé présenté dans le brevet Kleinewefers 102672 implique nécessairement l'usage du procédé protégé dans le brevet 97664, la question se pose si le brevet 97664 possède la priorité sur le brevet de Kleinewefers?

Connexe est aussi la question si, dans le cas d'une

(1) *Farber Zeitung*, 1889, p. 265.

Digitized by Google

collision des deux procédés au point de vue technologique, l'exploitation du procédé Kleinewefers, faite par vous depuis septembre 1897, représente ou non, dans le sens du § 5 de la loi sur les brevets, une exploitation anticipée (Vorbenutzung) vis-à-vis du brevet 97664.

Le brevet 97664 porte la remarque : « Breveté dans l'empire allemand depuis le 4 septembre 1895. » D'après le § 7. P. G. (1) la *durée du brevet commence le jour qui suit la présentation* (Anmeldung).

Le Patentamt a donc, en ce qui concerne la question de durée du brevet, pris la date de la présentation du premier brevet additionnel du 3 septembre 1895 qui formait la base de la nouvelle notification de 1898.

Le conseiller Damme, qui appartient au Patentamt, émet l'opinion qu'en accompagnant de cette remarque la délivrance du brevet, le Patentamt établissait la priorité du brevet d'une façon immuable et avec action judiciaire contre tiers, et qu'il était inadmissible qu'on puisse rechercher si cette stipulation est exacte soit en matière de nullité, soit en matière de litige civil.

Le soussigné a depuis longtemps soutenu l'opinion contraire, et a exposé les motifs qui la corroborent dans une dissertation publiée dans la revue *Gewerblicher Rechtsschutz*, 1898, n° 2, à laquelle on voudra bien se reporter. La jurisprudence du tribunal impérial reste constante, à savoir que quelle que soit la procédure, qu'il s'agisse d'un litige ou d'un doute sur la priorité d'un brevet, ce n'est pas le jour initial placé par le Patentamt qui est prépondérant, mais qu'il s'agit de prouver, comme point incident, à quel jour la notification essentielle est parvenue au Patentamt.

La loi n'a pas conféré au Patentamt le droit de réglementer en dernier ressort la question de priorité contre des tiers, mais a *lié cette priorité directement à l'époque de la notification* (2). La priorité a une importance particulière pour la question que traite le § 5 de la loi sur les brevets concernant le droit d'usage anticipé. D'après ce § 5, l'action du brevet ne survient pas contre celui qui, *à l'époque de la notification*, a déjà exploité l'invention dans le pays.

Ce qui est acquis au point de vue de la revendication légale civile de l'exploiteur par anticipation (Vorbenutzer), ce n'est donc pas l'époque acceptée par le Patentamt ou la priorité établie du brevet, mais l'*époque de la notification réelle* de l'invention. Comme le litige se rapportant à un droit d'usage anticipé est d'ordre civil, c'est donc le tribunal ordinaire qui doit décider à quelle époque l'invention a été notifiée. C'est ainsi que le tribunal impérial (jugements publiés dans le volume VII, p. 414 ff), ainsi que le tribunal régional de Saarbrücken, ont examiné librement, justement dans des affaires de ce genre où, pour une invention, plusieurs notifications de brevets se trouvaient en présence, quelle était, dans ce cas, la notification prépondérante. Il y a donc lieu de rechercher, dans votre cas, à quelle époque la notification de l'invention, protégée ensuite par le brevet 97664, est parvenue au Patentamt. Si c'est le 3 septembre 1895, vous n'avez, « en supposant la collision du procédé Kleinewefers », aucun droit de priorité. Mais si c'est le 23 février 1898, ce droit vous est acquis avec la même hypothèse.

Comme les deux notifications de septembre 1895 et de février 1898 ont précédé la délivrance du brevet, elles doivent donc être assimilées entre elles. Car si la notification de février 1898 contient, d'après le texte seulement, un changement extérieur, c'est-à-dire purement illusoire, sur celle de 1895, il faut y voir uniquement une autre rédaction de l'ancienne notification. Mais si elle contient, comparativement à l'ancienne notification, d'autres ou de nouvelles données, qu'elle indique même des résultats techniques non mentionnés dans l'ancienne, qu'elle demande, pour l'obtention de ces résultats, des moyens techniques qui n'étaient pas mentionnés dans la précédente notification, l'invention qui y est décrite n'aura été notifiée au Patentamt qu'à son entrée, c'est-à-dire en février 1898. (Comparez à cet effet les rapports du conseiller Dr Rhenius, dans la *Revue de défense des droits industriels*, 1893, p. 204 ff., notamment p. 217, 234, Sp. 2, 235-276.)

Dans le cas qui nous occupe, l'examen des différences des deux notifications précédant la délivrance du brevet doit encore nous faire considérer le principe juridique d'après lequel ne sont pas recevables tous changements faits dans la notification, lorsque sa publication a été décidée.

(*A suivre.*)

17 septembre 1899.

(1) Loi sur les brevets.

(2) Le cas singulier d'une invention qui, ayant été retirée, est présentée de nouveau dans les formes légales au brevet, poursuivie sur la réclamation de l'ayant droit, est transformée par celui-ci en une invention nouvelle, obtenant légalement une priorité spéciale (§ 3, Abs. 2, P. G.) n'est pas de mise ici.

LA FILATURE DU COTON EN CHINE

Le numéro de septembre de la revue américaine *Le Forum* contient un intéressant article sur la filature du coton à Shanghaï.

Comme le remarque un autre journal, le mouvement des capitaux destinés à l'industrie cotonnière se dirigent vers l'ouest, moins dans le but de monter des usines dans le sud ou le nord des États-Unis, ou dans la Grande-Bretagne, que pour construire en Chine les manufactures nécessaires à satisfaire la demande à ce marché spécial.

Il se trouve à présent à Shanghaï 5 grandes filatures toutes plus ou moins sous le contrôle étranger.

La plus active et la mieux dirigée est, paraît-il, la filature Soy-Che ayant coûté 3 500 000 fr. (700 000) et dont l'outillage est égal à celui des meilleures usines de ce genre qui existent.

La filature de Soy-Che travaille avec deux postes (shifts) nuit et jour, 22 heures 1/2 en tout, elle emploie 2 200 Chinois, hommes, femmes et enfants.

Le poste de jour comprend 295 cardeurs, 495 pileurs, 210 dévideurs, 65 mécaniciens et 100 ramasseurs de déchets.

Les salaires sont payés toutes les deux semaines et varient de *25 centimes* (5 cents) à *85 centimes* (17 cents) par jour, suivant la capacité de l'ouvrier.

Ceux-ci sont pour la plupart de grossiers paysans qui entrèrent au service de la compa-

Digitized by Google

gnie il y a deux ans environ, sans apprentissage et sans aucune idée de ce qui serait requis d'eux ; néanmoins, la production de l'usine augmenta de 25 p. 100 en une année, ce qui prouve en leur faveur.

Ce gain est principalement dû à ce que les ouvriers les plus intelligents ont passé du travail à la journée au travail à la tâche.

Les ouvreurs (pickers) sont principalement des femmes qui sont payées à la livre et gagnent environ *25 centimes* (5 cents) par jour.

Le Chinois travaille de 12 à 14 heures par jour et les enfants sont engagés à l'âge qu'il plaît au directeur de les prendre.

Il n'y a pas de loi réglementant les heures de travail, le repos du dimanche ou l'emploi des enfants.

Et la source de cette main-d'œuvre est inépuisable !

Si les bas salaires des États du Sud tendent à y attirer les capitaux des fabricants de cotonnades du Nord, il semble que les salaires bien inférieurs de la Chine tendraient de leur côté à dériver vers l'Ouest l'industrie cotonnière des États du Sud, en tant du moins qu'il est question du marché oriental.

Côte à côte avec l'augmentation de l'industrie textile en Chine, la culture du coton paraît aussi s'y étendre.

Il est impossible d'estimer cette production ; mais qu'elle soit forte, cela est certain par ce fait que, en plus de ce qui est vendu aux fabriques étrangères de Shanghaï, le Japon en prend pour une valeur de 15 000 000 de francs ($ 3 000 000) à 25 000 000 de francs ($ 5 000 000) et la consommation combinée de toutes les usines de la Chine et du Japon n'est pas à considérer si l'on y compare la quantité absorbée par les métiers domestiques des millions de familles de l'intérieur de la Chine. H. S.

SUR L'INDUSTRIE SUISSE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES ET DES EXTRAITS DE BOIS PENDANT L'ANNÉE 1898

Le *Rapport sur le Commerce et l'Industrie de la Suisse* pendant l'année 1898, publié récemment par les soins de l' « Association commerciale et industrielle suisse », nous apporte les renseignements suivants concernant les matières colorantes.

L'importation des couleurs artificielles dérivées du goudron de houille a été, en 1898, de 2 652 quintaux métriques, pour une valeur de 1 591 000 francs, tandis que l'exportation a atteint le chiffre de 31 769 quintaux métriques, pour une valeur de 16 889 000 francs, se répartissant entre les divers pays de la manière suivante :

	Quintaux métriques.	Valeur en francs.
États-Unis	7 474	3 578 000
Allemagne	5 309	2 881 000
Angleterre	4 893	2 494 000
Russie	1 330	1 257 000
Indes anglaises	3 441	1 191 000
Italie	1 918	1 155 000
France	1 283	1 081 000
Autriche-Hongrie	1 708	1 029 000
Espagne	775	455 000
Belgique	845	441 000
Asie orientale	1 094	436 000
Autres pays	1 729	891 000
	31 769	16 889 000

L'exportation avait été, en 1897, de 29 452 quintaux métriques, pour une valeur de 16 511 000 francs ; l'augmentation de valeur est donc minime, par suite de la diminution constante des prix de vente.

L'importation, dont la quantité et la valeur ont légèrement diminué (2 844 quintaux métriques, pour 1 991 000 francs en 1897), est pour ainsi dire complètement fournie par l'Allemagne, qui a importé en outre, en 1898, 2 507 quintaux métriques d'alizarine artificielle valant 501 000 francs, contre 2 747 quintaux métriques valant 549 000 francs, en 1897.

Ce qui a caractérisé l'industrie des matières colorantes en 1898, c'est la baisse continuelle des prix de vente ; la comparaison entre les prix de 1897 et ceux de 1898 pour quelques produits montre quelle a été son importance.

	Prix fin 1897.	Prix fin 1898.
Congo	fr. 5 à 6	fr. 2
Noir direct	6 à 7	2,25
Auramine	12	9

Cette baisse a été principalement provoquée par le fait que plusieurs brevets importants sont arrivés à échéance et que la concurrence s'est aussitôt fortement développée.

Il faut aussi signaler comme caractéristique de l'année 1898 les progrès qui ont été réalisés dans la fabrication et l'application des couleurs directes pour coton ; au nombre déjà très grand de ces matières colorantes sont venus s'ajouter les colorants tels que le *Noir carbide*, les *Bruns de diphényle et de trisulfone*, le *Jaune polyphényle*, le *Rouge salicine*, l'*Orangé pyramine*, le *Bleu Tolède*, etc. Les « couleurs immédiates » et les « nitrazols » constituent pour la teinture des nouveautés intéressantes permettant d'obtenir directement sur la fibre, par développement et copulation, des nuances solides à la lumière et au lavage. Parmi les nouveaux colorants que nous venons d'indiquer brièvement, il en est qui sont d'origine suisse et d'autres d'origine allemande.

Les colorants destinés à la teinture de la laine se sont enrichis d'un *noir azoïque* et de l'*alizarine saphirol*, et ceux qui servent à la teinture de la soie de la *sétocyanine* et de la *sétoglaucine*.

L'industrie des matières colorantes dérivées

Digitized by Google

du goudron de houille est, comme on le sait, pour la Suisse une industrie d'exportation, et l'un de ses principaux débouchés se trouve être l'Amérique. On peut se demander si ce pays ne s'affranchira pas de l'importation européenne en développant son industrie chimique ; le rapporteur ne pense pas qu'il y ait péril en la demeure pour l'industrie européenne des matières colorantes, car cette industrie utilise les produits secondaires des fours à coke et des usines à gaz. Or, en Amérique, la lumière électrique est très répandue, et les usines à gaz qui existent dans les plus grandes villes produisent surtout du gaz à l'eau, carburé avec les huiles de pétrole ; elles ne produisent donc ni eaux ammoniacales, ni goudron, et il est probable que l'Amérique continuera par conséquent à avoir recours à l'importation européenne pour la fourniture de la plupart des dérivés du goudron de houille. Il n'en est pas moins vrai, ajoute le rapporteur, qu'il faut avoir l'œil ouvert ; il faut, en particulier, entretenir avec soin l'École polytechnique fédérale qui, par un enseignement sérieux, prépare les forces nécessaires au développement de l'industrie, et il faut se rappeler que c'est à la formation de bons spécialistes et au travail en commun des industriels et des savants que l'Allemagne doit son grand développement industriel.

Les matières premières nécessaires à la fabrication des couleurs ont été bon marché pendant toute l'année ; c'est ainsi que le prix du benzène, par suite de surproduction en Allemagne, a fléchi de 100 à 87 fr. 50, jusqu'à 42 fr. 50, et que celui de l'aniline est tombé de 125 à 90 fr., pour remonter, vers la fin de l'année seulement, à 110 francs.

La lutte entre l'indigo naturel et l'indigo artificiel continue ; les planteurs de Java et du Bengale cherchent à améliorer les rendements, mais l'importance de l'indigo artificiel trouve son expression dans les variations de prix que l'indigo naturel a subies. La fabrication de l'indigo artificiel a, du reste, dû faire des progrès importants, car les manufactures allemandes ont consacré de grosses sommes (12 1/2 à 18 1/2 millions de francs) à l'agrandissement de leurs établissements pour cette fabrication.

L'indigo nous amène aux *extraits de bois* dont l'importation en Suisse est restée à peu près stationnaire ; elle a été, en 1898, de 2 474 quintaux métriques pour une valeur de 245 000 fr., contre 2 739 quintaux métriques, et 261 000 fr. en 1897. L'exportation, en revanche, a diminué d'une manière sensible ; elle était encore, en 1897, de 7 354 quintaux métriques pour 609 000 francs, tandis qu'elle n'est plus, en 1898, que de 5 984 quintaux métriques pour 509 000 francs, et c'est principalement sur l'exportation aux États-Unis que porte le déficit.

F. R.

INDIGO ARTIFICIEL

Nous trouvons dans le *Times* du 7 octobre l'intéressante lettre suivante :

Au Rédacteur en chef du Times.

Monsieur,

L'article spécial publié par le *Times* du 4 octobre, sous le titre : *Affaires des Indes, Industrie menacée*, montre combien l'industrie de l'indigo souffre sérieusement de la fabrication d'un indigo artificiel appelé communément indigo synthétique.

Comme beaucoup de personnes s'occupent de la fabrication de ce produit, les remarques suivantes pourront peut-être les intéresser.

Actuellement, la fabrication de l'indigo synthétique est pratiquement confinée dans la célèbre maison que vous mentionnez, la « Badische Anilin und Soda Fabrik » à Ludwigshafen, laquelle a plusieurs brevets concernant cette industrie, tant en Angleterre qu'en Allemagne. Nous croyons que les quelques dernières améliorations apportées à cette industrie par la susdite maison n'ont pas été brevetées, mais ont été secrètement mises en pratique afin de ne pas être divulguées à des concurrents, lors de l'expiration des brevets, comme l'ont été les autres. Aussi longtemps qu'il lui sera possible de garder le secret, ladite maison en profitera donc seule.

Outre la « Badische Anilin », il y a deux ou trois autres maisons que la production de l'indigo synthétique intéresse. A l'expiration des brevets pris au début par la Badische, soit dans quatre ou cinq ans, on pourra s'attendre, par suite d'une forte concurrence, à une forte réduction de prix ; mais on ne peut guère prévoir, avant ce moment, qu'il y ait de grandes fluctuations.

Tout fait supposer cependant que la fabrication de l'indigo synthétique suivra le sort de tous les autres produits tinctoriaux à base de goudron, qui ont subi une baisse considérable et continue de prix. Le prix de l'indigo naturel a déjà baissé par suite de la concurrence de la Badische ; mais aucune raison ne peut faire supposer que les prix actuels ne puissent se maintenir jusqu'à ce que le brevet cesse.

Vous faites allusion dans votre article au manque de solidité de l'indigo artificiel et par suite à l'effet préjudiciable de quelques « averses ». Sur ce point, nous ne pouvons vous soumettre d'opinion, mais la solidité relative de l'indigo naturel et de l'indigo synthétique à l'action de la lumière a été l'objet d'expériences que l'on trouvera insérées dans la *Revue générale des matières colorantes* du 1er mars 1898. M. Camille Kurz, de Smichow, y donne les conclusions suivantes :

(Suit la traduction de ces conclusions que nos lecteurs connaissent.)

Bien que les remarques de M. Kurz aient été faites plutôt au point de vue du produit artificiel, ses conclusions néanmoins méritent d'être notées.

Il nous semble que les fabricants d'indigo synthétique ont sur les autres un avantage, en ce que les teinturiers, étant obligés de teindre l'indigo suivant une nuance particulière, trouvent dans le produit artificiel une composition constante et une forme maniable qu'ils ne trouvent pas dans l'autre et qui facilitent leur travail.

Si nous pouvions établir un parallèle entre l'indigo synthétique et le naturel, ce serait comme suit :

Digitized by Google

1° Qu'avant quelques années, il y aura très peu de variations de prix.

2° Que le coût de fabrication de l'indigo synthétique suivra le même sort que tous les autres produits tinctoriaux à base de goudron, c'est-à-dire qu'il diminuera graduellement.

3° Que le coût de fabrication de l'indigo dans les Indes ne diminuera pas dans la même proportion.

4° Que les teinturiers préfèrent l'indigo synthétique, parce qu'ils peuvent compter sur sa pureté.

5° Qu'éventuellement l'indigo synthétique aura un effet très sérieux sur le commerce de l'indigo naturel.

Veuillez agréer, Monsieur, etc.

J. C. Menburn et Ellis.

NOUVELLES COULEURS

Noir Vidal concentré (*Poirrier*).

L'importance croissante des colorants de ce genre amène les fabricants à perfectionner leurs produits... La nouvelle marque de noir Vidal, livrée en France par la Société des matières colorantes de Saint-Denis, offre sur l'ancienne les qualités suivantes : elle est sous la forme de fragments poreux très secs, non hygrométriques, très solubles dans l'eau bouillante, et elle possède un pouvoir colorant double. Ses solutions sont plus oxydables à l'air ; aussi faut-il teindre en tenant la fibre complètement et constamment immergée dans le bain.

Sauf ce point, les procédés de teinture sont les mêmes, les nuances obtenues sont plus bleuâtres ; on peut d'ailleurs les varier suivant le mode de fixation employé (bichromate seul ou bichromate et acide sulfurique, avec ou sans sel de cuivre).

Le noir Vidal concentré convient particulièrement à la teinture des tissus qu'il unit bien, à la condition de les maintenir complètement dans le bain de teinture (*éch. n° 93*).

La fixation au bichromate et sulfurique donne une bonne résistance au savon, et une moins bonne à la lessive. En remplaçant le sulfurique par le chlorure de cuivre, ou plus économiquement par le sulfate de cuivre et le chlorure de sodium, on obtient des nuances plus franchement noires et très solides à la lessive. Ainsi l'échantillon n° 91, fixé avec bichromate (2 °/₀), sulfate de cuivre (6 °/₀) et chlorure de sodium (10 °/₀), a été bouilli 1/2 heure avec 5 °/₀ de carbonate de soude, sans dégorger sur le blanc, comme on peut le voir par l'échantillon n° 92.

Chromocyanines B et V, Indalizarine R et Bleu PRC.

(Durand-Hugueuin.)

(Ech. n°s 94 à 98).

Teinture de la laine.— Les différentes applications et propriétés des chromocyanines, indalizarines et bleu PRC, ainsi que les avantages de ces colorants pour l'impression et la teinture du coton, ont été l'objet d'une note dans les numéros de mai et juillet 1899 de la *Revue générale des matières colorantes*. Depuis, ils ont été appliqués sur fibres animales et les résultats obtenus sont très satisfaisants, autant pour l'impression sur laine et soie avec mordant de chrome, que pour la teinture sur laine chromée.

Les tissus dont nous donnons des échantillons ont été mordancés selon la méthode connue avec 3 1/2 p. 100 de bichromate de potasse et 2 1/2 p. 100 de tartre pour les nuances foncées, et 2 1/2 p. 100 de bichromate de potasse et 2 p. 100 de tartre pour les nuances claires ; puis la teinture proprement dite avec 3 à 4 p. 100 d'acide acétique en montant à l'ébullition pendant une demi-heure et laissant bouillir une heure et demie. Les bains de teinture sont complètement épuisés et presque incolores. L'unisson est très satisfaisant.

La chromocyanine B et le bleu PRC couvrent mieux que les indalizarines et la chromocyanine V ; la solidité à l'eau chaude et au foulon est bonne, elle est inférieure pour la chromocyanine B qui dégorge sur le blanc. La résistance à l'acide sulfureux est satisfaisante ; la résistance à la lumière se classe comme suit : chromocyanine V, bleu PRC, indalizarine R et chromocyanine B.

Ces colorants sont indiqués spécialement pour la teinture de la laine peignée, en bourre, ainsi que pour l'article Vigoureux et aussi pour couleurs de fond, surtout en mélange.

L'indalizarine R se rapproche beaucoup, en nuance claire, de l'indigo et, comme ce dernier, elle peut servir de fond pour la teinture des noirs au campêche ; on mordance la laine teinte en indalizarine, avec fer et cuivre, puis on teint en campêche comme d'habitude ; les noirs obtenus ainsi sont beaux.

Ces colorants se fixent aussi en un bain : on fait bouillir une heure la laine avec le colorant, en présence de sulfate de soude et d'acide sulfurique, ou d'acide acétique, ou de lactoline, puis on additionne le bain de fluorure de chrome et d'acide oxalique, et fait bouillir à nouveau une heure ; mais les nuances obtenues par cette méthode sont moins corsées et moins solides au foulon que celles obtenues par la teinture sur laine chromée.

Enfin, sur laine non mordancée, cette famille de colorants n'a que peu d'intérêt.

BIBLIOGRAPHIE

LES PARFUMS ARTIFICIELS, par **Eugène CHARABOT**, chimiste industriel, professeur d'analyse chimique à l'Institut commercial de Paris, 1 vol. in-16 de 300 p. avec 25 figures, cartonné : 5 francs, chez *J.-B. Baillière et fils*, 19, rue Hautefeuille, à Paris.

Ces dernières années ont été fécondes en travaux relatifs aux parfums.

M. Charabot a fait œuvre utile en offrant aux chimistes et aux industriels, que l'étude et la préparation des parfums intéressent, le fruit de son travail et de son expérience industrielle.

En effet, depuis que ces questions ont été mises à l'ordre du jour, il a consacré son temps et a travaillé à cette étude dans le laboratoire du regretté Ch. Friedel. Indépendamment des travaux personnels qu'il a publiés, il a pu répéter presque toutes les analyses et expériences qui sont décrites dans cet ouvrage.

M. Charabot a accordé le plus de développement aux parfums à composition définie, qui présentent le plus d'intérêt au point de vue de leurs applications (*terpinéol* ou *muguet*, le *vanilline*, le *pipéronal* ou *héliotropine*, l'*ionone* ou *violette artificielle*, le *musc artificiel*).

Digitized by Google

Il a étudié, en outre, plusieurs principes naturels à composition définie (*linalol, bornéol, safrol*, etc.); qui servent de matières premières pour la préparation de substances odorantes artificielles.

La lecture de ce volume pourra rendre service, non seulement aux chimistes qui désirent se mettre au courant de la question, et qui trouveront réunis tous les documents souvent difficiles à rassembler, mais encore aux industriels qui auront le moyen de fabriquer des produits nouveaux appelés à un grand développement.

REVUE DES JOURNAUX

SOIE ARTIFICIELLE. — Procédés de préparation, par le Dr **E. SUVERN** (*Färber Zeitung*, 1899, p. 170). — L'auteur, dans cet article, fait simplement, à l'exclusion de toute critique, la revue historique des principaux brevets pris jusqu'à ce jour pour obtenir des fibres possédant le brillant et les qualités de la soie.

La découverte de la soie artificielle a été faite, en 1884, par le comte H. de Chardonnet; toutefois les trois procédés suivants peuvent être considérés comme les précurseurs de l'emploi de la nitrocellulose dans ce genre de recherches. Magnier et Dœrflinger, à Paris, nitraient la cellulose préalablement purifiée, désoxydaient à l'acide sulfureux le produit de nitration, puis traitaient par une solution de soie dans l'acide acétique ou oxalique, l'ammoniaque, la soude ou la potasse. — Aubert, à Lyon, donnait aux fibres végétales l'aspect de la soie en imprégnant d'une solution de sucre la fibre purifiée, nitrant, puis traitant au tannin et au tartrate double d'antimoine. — Enfin, J. Wilson Swan, à Bromley (Angleterre), obtenait des fils pour lampes électriques à incandescence, en faisant passer par d'étroites ouvertures une solution de nitrocellulose dans l'acide acétique, par exemple, coagulant les filaments formés par l'alcool et leur enlevant leur facile inflammabilité par un traitement au sulfure d'ammonium.

Le procédé Chardonnet consiste à faire passer par de petits tubes très fins une solution chaude de pyroxyline dans l'éther-alcool, préalablement additionnée de chlorures métalliques réducteurs, de bases organiques oxydables et d'une matière colorante; la coaguler à sa sortie par un liquide froid comme l'eau et étirer à l'air et sécher les fils ainsi obtenus. Chardonnet a apporté, dans la suite, divers perfectionnements à son procédé. Ainsi il indique de dénitrer la nitrocellulose à 32°-35°, puis teindre et sécher à une douce chaleur. Selon lui, la cellulose blanchie avant nitration ne saurait convenir; aussi blanchit-il seulement à l'état de nitrocellulose par le chlore étendu d'eau; il dénitre ensuite par un traitement aux sulfures, polysulfures ou sulfocarbonates, en présence d'acide nitrique de façon à faire agir l'hydrogène sulfuré à l'état naissant. Il obtient des nitrocelluloses facilement solubles, en chauffant au préalable la cellulose à 150°-170° pour détruire les matières incrustantes, et la plongeant encore tiède dans le bain de nitration. Il est également avantageux de ne sécher la nitrocellulose que jusqu'à une teneur en eau de 25 à 30 %; l'hydrate de pyroxyline ainsi obtenu est facilement soluble, et les fils obtenus se coagulant instantanément ne risquent pas de se coller ensemble. Pour augmenter la fluidité de la solution, on peut y ajouter des chlorures d'éthyle ou de méthyle, des chlorures métalliques, de l'acide acétique, de l'aldéhyde, de l'acétone, du sulfure de carbone ou même des acides minéraux. Pour la dénitration, Chardonnet indique l'emploi d'un mélange de monosulfure de calcium et de sel ammoniac.

M. P. E. Gérard, à Paris, ajoute à une solution de trinitrocellulose dans l'acide acétique glacial, de la graisse, de l'huile, du miel ou de la glycérine et du chlorure de calcium pour rendre ininflammable le produit ainsi obtenu, puis les transforme en filaments, qu'il dénitre en les faisant bouillir avec du chlorure ou de l'acétate de fer.

J. H. Vivier, à Paris, prépare la trinitrocellulose avec de la cellulose préalablement traitée à la soude caustique et à l'ammoniaque et il la dissout dans l'acide acétique glacial. On mélange ce liquide avec des solutions de colle de poisson, dans l'acide acétique ou de gutta-percha, dans le sulfure de carbone ou l'huile de ricin, et on le force à passer par d'étroites ouvertures d'où il sort sous l'eau. On neutralise à l'alcali, si nécessaire, le fil obtenu, le blanchit au sulfite, le passe pour l'animaliser dans un bain d'albumine qu'on coagule par le chlorure de mercure et le traite par le sulfate d'alumine et l'ammoniaque pour le rendre ininflammable; enfin on le passe de nouveau en albumine pour en rendre la surface lisse et l'assouplir. Le produit obtenu par ce procédé est connu dans le commerce sous le nom de Soie de France.

E. Breuer, à Crefeld, obtient des fils teints ou possédant un éclat métallique, en étendant sur un rouleau une couche de collodion, qui est coupée en spirales par un instrument tranchant qui se présente devant le cylindre pendant sa rotation. Il ne reste qu'à laver le fil ainsi formé.

Le Dr F. Lehner, à Augsbourg, emploie trois solutions différentes : une solution de copal ou de sandaraque dans l'éther; une solution de cellulose nitrée et d'huile de lin dans l'esprit de bois, et une solution d'acétate de soude ou de sels ammoniacaux dans l'esprit-de-vin, ces sels étant destinés à diminuer la combustibilité du fil. On transforme le mélange de ces trois solutions en fils, en le forçant à passer par de fines ouvertures, au sortir desquelles le véhicule dissolvant s'évapore et peut être régénéré par un système de condensation approprié. Lehner prépare aussi une solution de soie pure, en dissolvant des déchets de soie dans une liqueur alcaline ou cupro-ammoniacale, précipitant par un acide et dissolvant dans l'acide acétique concentré. Il chauffe d'autre part, à 30° C., une solution de nitrocellulose dans un mélange d'esprit de bois, d'éther et d'éther sulfurique, et dénitre ainsi la nitrocellulose par suite de la formation d'éther nitrique. On mélange la solution ainsi traitée et la solution de soie et transforme le liquide en fils en le faisant passer, à travers de fines ouvertures, dans de l'huile végétale ou minérale, du benzène ou du chloroforme. On débarrasse le fil de ses principes volatils en le chauffant à 80° C. et lui fait perdre son inflammabilité par un traitement au silicate de soude. L'appareil rend possible la régénération des dissolvants. La nitration de la cellulose se fait avantageusement en entrant par petites portions la cellulose purifiée et laissant chaque fois s'élever un peu la température de 30° à 40° par exemple. Le produit de nitration est débarrassé de tout l'acide nitrique par un essorage et un lavage à l'acide sulfurique de 1,35 de densité, puis dissous encore imbibé d'acide. Les fils obtenus sont ensuite cuits avec de l'eau pour en éliminer complètement l'acide et le dissolvant. On dénitre par un

Digitized by Google

traitement avec un mélange de sulfures alcalins et de sels de magnésium ou d'ammonium.

E. Oberlé et Harry Newbold obtiennent la formation du fil par aspiration du liquide par le vide. Leur appareil consiste en un cylindre relié à une pompe à air et portant à sa partie supérieure le réservoir contenant la solution de nitrocellulose, lequel est mis en communication avec le cylindre et l'air extérieur par des tubes capillaires. Si on fait le vide dans le cylindre, la solution de nitrocellulose y entre sous forme d'un fin filet qui se coagule aussitôt par suite de l'évaporation du dissolvant et se réunit au fond du cylindre. Un appareil de condensation permet la régénération du dissolvant.

Eug. Cadoret, après avoir nettoyé des chiffons de coton par un traitement à la soude, au savon et à l'acide sulfurique dilué, les transforme en dinitrocellulose en les faisant baigner 1/2 h. dans un mélange d'acide nitrique à 42° B. et d'acide sulfurique à 66°, puis les blanchit avec un mélange de chlorure de chaux, sulfate d'alumine et sulfate de magnésie. On traite ensuite cette nitrocellulose, déchlorée à l'hyposulfite, par l'anhydride acétique, l'acétone, l'éther, l'alcool et le toluène avec addition d'huile de ricin de façon à obtenir une pâte que l'on amène sur un cylindre chauffé à l'état de masse plastique. On ajoute alors de la gélatine, de l'albumine ou autres corps de ce genre et transforme en fils qui sont ultérieurement rendus élastiques par un traitement au tannin.

H. Flemming, à Kalk, près Cologne, indique comme véhicules dissolvants de la nitrocellulose : la dichlorhydrine et l'épichlorhydrine. Les dissolutions ainsi obtenues seraient très concentrées et ne présenteraient pas de dangers d'inflammabilité.

R. Langhans, à Berlin, traite la cellulose purifiée d'abord par de l'acide sulfurique à 40 à 50 % H^2SO^4 qui laisse sa constitution intacte, puis la dissout en la transformant en sulfocellulose dans de l'acide à 70 à 80 % H^2SO^4. On fait passer cette colle vitreuse, que l'on amène à consistance voulue par une addition d'acide à 63 à 45 % H^2SO^4, à travers de petites ouvertures pour la transformer en fils que l'on lave à l'eau, la sulfocellulose donnant ainsi de l'hydrocellulose. On traite à l'alcool et à l'éther et sèche lentement à l'air. Comme perfectionnement, on peut remplacer l'acide sulfurique par un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique pour la transformation de la cellulose.

Adam Millon, à Glascow, dissout dans l'eau de la colle animale, de la colle de poisson ou de gélatine du commerce, évapore jusqu'à consistance nécessaire et transforme en fils en forçant la solution chauffée à 93° C. à passer à travers de petites ouvertures ayant une température de 38° C. Pour rendre les fils insolubles à l'eau, on ajoute à la solution de gélatine du bichromate de potasse, de l'alun, de l'alun de chrome, du tannin, etc., puis les fils terminés sont soumis à un traitement à la formaldéhyde. On peut modifier les qualités du fil en incorporant à la masse fluide une certaine quantité de glycérine ou d'huile de ricin. Le produit obtenu par ce procédé porte le nom de « Soie Vandura » (1).

Adam Millar, à Glascow, force à passer à travers de petites ouvertures la substance gélatineuse retirée des vers à soie et obtient ainsi de longs fils qu'il enroule sur des bobines.

Strehlenert, en ajoutant à la dissolution de nitrocellulose de l'aldéhyde formique ou tout autre aldéhyde, fait perdre au collodion son inconvénient d'absorber trop facilement l'eau et par suite de perdre de sa solidité.

Le Dr Hermann Pauly, à M. Gladbach, imprègne une cellulose quelconque d'une lessive alcaline diluée, sèche et dissout dans une solution d'oxyde de cuivre ammoniacal. Ce liquide est transformé en fils en passant par de petites ouvertures dans un liquide de précipitation comme l'acide acétique dilué, et on sèche à l'air chaud. Avec la cellulose, on peut aussi dissoudre dans la liqueur cupro-ammoniacale des substances capables de charger le fil ou d'en augmenter le brillant et la solidité, comme par exemple des déchets de soie, de la caséine ou de la corne (1).

W. Porter Dreaper et Harry Kucelone Tompkins emploient, au lieu de la liqueur cupro-ammoniacale, une solution de chlorure de zinc ou autres sels de zinc appropriés, comme dissolvant de la cellulose. Ils ajoutent à cette solution jusqu'à 5 % de sels alcalino-terreux, pressent le mélange dans l'alcool ou l'acétone et sèchent les fils obtenus.

Ch. H. Stearn emploie la viscose de Cross et Bevan obtenue par l'action du sulfure de carbone sur la soude-cellulose et la dissout dans l'eau de façon à obtenir une solution à 9 1/2 à 10 % de cellulose; puis il fait passer sous pression la solution filtrée à travers de petites ouvertures dans une solution de chlorure d'ammonium. On laisse reposer à froid le fil obtenu dans le liquide de coagulation, puis le cuit un peu de temps avec une solution fraîche de chlorure d'ammonium pour le transformer en cellulose. Enfin, on traite par une solution chaude de soude, blanchit à l'hypochlorite, lave et sèche.

D'autres procédés ont pour but de recouvrir de soie des tissus finis ou de leur donner l'aspect de la soie. Tels celui de Charles Broodbeck à Paris qui dissout la soie dans un alcali ou une solution d'oxyde de cuivre ou de nickel ammoniacale ou dans l'acide chlorhydrique, phosphorique ou sulfurique, et la précipite sur le tissu par un acide ou un alcali, puis lisse le tissu par frottement. E. Ungnad, à Berlin-Rixdorf, dissout la soie dans l'alcali, imprègne le tissu de cette solution, puis traite par un bain de bicarbonate alcalin ou par l'acide carbonique gazeux, comme celui provenant des produits de la combustion, après l'avoir préalablement lavé. Ch. Woltereck, de New-York, imprègne le tissu d'une solution cupro-ammoniacale de cellulose ou de nitrocellulose dissoute dans les véhicules connus, ou encore de cellulose thiocarbonatée de Cross et Bevan, et produit la précipitation sur la fibre par des liquides appropriés comme les acides dilués ou des combinaisons métalliques.

QUEBRACHO. — Emploi dans la teinture et le mordançage de la laine, par le Dr **C. DREHER** (*Färber Zeitung*, 1899, p. 190). — Le quebracho est importé depuis quelque temps en quantités considérables de l'Amérique du Sud, soit à l'état de bois, soit à l'état d'extrait sec contenant de 65 à 70 % de tannin. Son bon marché lui permet de faire une concurrence très sérieuse dans la tannerie, où il trouve son principal emploi, aux tannins indigènes et particulièrement à l'écorce de chêne. Le tannin de quebracho n'est pourtant pas identique aux autres tannins et il s'en distingue par quelques propriétés

(1) Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 1899, p. 58.

1 Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 1899, p. 86.

Digitized by Google

surtout qui ne sont pas à son avantage. Outre qu'il est plus difficilement soluble que le tannin de chêne, il possède encore une forte coloration rouge qu'il communique au cuir. On a toutefois, en tannerie, remédié en partie à ces inconvénients en augmentant sa solubilité par des additions de bisulfite, de borax ou de phosphate de soude, et en affaiblissant sa couleur par des mélanges judicieux avec d'autres tannins.

L'auteur recherche dès lors si, vu son bon marché, le quebracho ne pourrait pas trouver également un emploi avantageux en teinture ou impression. Avec le tannin de noix de galles, il ne saurait entrer en concurrence, attendu les combinaisons trop fortement colorées qu'il donne avec les oxydes métalliques; mais dans beaucoup de cas il devrait pouvoir remplacer avantageusement le sumac et surtout le cachou, particulièrement pour la production de couleurs foncées ou pour la charge de la soie.

Le quebracho se colore comme le cachou en brun intense en présence de l'acide chromique et semble donc pouvoir être avantageux dans la teinture du coton en brun. Par l'addition d'acide chromique à une solution de quebracho, il se forme déjà à froid un précipité brun foncé, insoluble dans l'eau et les alcalis, fort et se montrant particulièrement résistant. Pour obtenir ce brun sur laine, on dissout dans 40 litres d'eau bouillante 100 grammes d'extrait de quebracho sec; à la solution chaude, on ajoute 80 grammes de sel de cuisine et on travaille une heure, dans ce bain maintenu à un léger bouillon, 1 kilo de laine en écheveaux. La laine en sortant ne présente qu'une légère teinte couleur chair; on égoutte, puis on passe 1/4 d'heure à 80° C. dans un bain contenant 30 gr. bichromate de potasse et 10 gr. acide sulfurique concentré; puis on rince et sèche.

La laine ainsi teinte présente une belle nuance brune particulièrement solide au lavage et au foulon. Le toucher en est également très bon. L'intensité de la nuance obtenue correspond environ à une teinture faite avec 2 °/₀ brun d'anthracène poudre ou 1,5 °/₀ de chromogène (ultérieurement chromé).

Suivant l'auteur, ces résultats semblent indiquer l'emploi du quebracho dans certains cas de teinture et il se propose de continuer ses recherches dans ce sens.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 13 septembre 1889.*

Le secrétaire fait part de la mort de M. Jules Meyer et exprime, au nom du comité, à Mme Jules Meyer, ainsi qu'à toute sa famille, les regrets que ce douloureux événement inspire à tous ses collègues.

M. Jules Meyer débuta, en 1861, dans la maison Steinbach-Kœchlin; il y fut, pendant de longues années, le collaborateur de Camille Kœchlin et y établit plusieurs fabrications nouvelles.

Entré, à Wesserling, dans la maison Gros, Roman, Marozeau, il y dirigea la partie technique jusqu'en 1886.

Il prit part, jusqu'à sa mort, à la direction de la maison Émile Zundel, à Moscou, dont il fut l'un des chefs.

La séance est ouverte à 6 heures 1/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, Dépierre, Fischesser, Georges Forel, Grandmougin, Grosheintz, Jeanmaire, Oswald, Oscar Schmerber, Th. Stricke. Aug. Thierry-Mieg, Félix Weber, Ch. Weiss, Robert Weiss, Wild, Freyss; total : seize membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Paul Werner annonce dans une lettre son départ de Mulhouse. M. Albert Scheurer exprime au nom du comité ses regrets.

Enluminage du grenat d'α-naphtylamine. — M. Ferd. Oswald décrit dans une note un procédé dont il se servait couramment en Angleterre pour produire des réserves blanches ou colorées sur tissu destiné à être plaqué en β-naphtolate de sodium. Les couleurs réserves contiennent un acide organique et un corps gras, la paraffine, pour empêcher le β-naphtolate de sodium de pénétrer le tissu. Ce procédé rendant la préparation en β-naphtol et le développement du grenat indépendants de l'enluminage, permet une fabrication rapide, évite par ce fait le jaunissement des pièces imprégnées, par une trop longue exposition avant l'impression du diazo, et supprime l'enlevage au sel d'étain avec ses inconvénients.

Le comité demande l'impression de cette note au Bulletin.

Colorants rouges et violets. — Dans le pli cacheté n° 578 du 3 avril 1889, M. Alfred Abt décrit la formation de colorants rouge violet par réaction du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la fluorescéine et dérivés, en sol. acétique glaciale au bain-marie.

Le comité décide la publication de ce pli au Bulletin après en avoir informé au préalable l'auteur.

Sels doubles d'antimoine pour remplacer l'émétique. — Dans le pli cacheté n° 583 du 3 juin 1889, MM. Carl Finckh, G. Silber, de Stuttgart, et Th. Mayer, de Feuerbach, décrivent la préparation de sels doubles d'antimoine contenant du fluorure et chlorure d'antimoine à côté de chlorure ou sulfate de potassium ou de sodium. Ces sels se dissolvent parfaitement dans l'eau et sont préconisés comme substitut d'émétique. — Renvoyé à l'examen de M. Nœtling.

Rouge turc. — Deux plis cachetés, l'un n° 213, du 9 juin 1875, et l'autre n° 281, du 12 février 1879, déposés par M. Horace Kœchlin, traitent de procédés rapides pour la teinture en rouge turc; le second pli mentionne une addition d'oxyde d'étain au bain de teinture, ce qui permet de supprimer l'avivage.

Le comité demande l'impression de ces deux plis au Bulletin.

Blanchiment. — Les plis cachetés n° 374, du 21 mai 1883, n° 483, du 26 janvier 1887, et n° 556, du 28 décembre 1888, déposés par M. Horace Kœchlin, contiennent plusieurs procédés de blanchiment du coton : n° 374 par vaporisage, n° 489 au sulfite de chaux et n° 566 à l'eau oxygénée. — Le comité demande l'impression de ces plis au Bulletin.

Teinture de colorants azoïques. — Dans le pli cacheté n° 576, du 11 mars 1889, déposé par M. Horace Kœchlin, l'auteur décrit l'application sur coton d'un mordant d'alumine magnésie et zinc qui permet de fixer par teinture les colorants azoïques sur coton, tels que les ponceaux, bordeaux, orangés, etc. — Ces observations ont été le point de départ d'un travail publié au Bulletin (1882, LII, p. 266).

Colorants dits indamines et indophénols. — Dans les plis cachetés du 29 mars 1881 et 6 mai 1881, M. Horace

Digitized by Google

Kœchlin décrit la nouvelle réaction de la nitrosodiméthylaniline et diméthylparaphénylènediamine sur les amines et phénols; cette réaction donna lieu à un brevet (D. R. P. 15915 [*Kœchlin et Witt*]); le colorant important de la série, produit par l'action de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'α-naphtol, est l'indophénol. — Le contenu de ces plis étant suffisamment connu, le comité en décide le classement aux archives.

Plis cachetés déposés par MM. Thierry-Mieg et Cie.

Pli du 20 mars 1858. — Impression : Perfectionnement dans l'impression à la main des châles; impression des fonds avec rouleau gravé.

Pli du 6 avril 1858. — Lavage et séchage continu de la marchandise.

Pli du 25 mai 1859. — Impression à la planche; perfectionnements introduits dans les châssis et dans la construction des tables.

Pli du 27 novembre 1860. — Organisation continue pour les opérations de teinture.

Blanchiment sans exposition sur pré (chlorage à la vapeur).

Vaporisage continu : pour couleurs albumine 20″, pour les bleus vapeur 20 minutes.

Laques de garance rose et violet.

Pli du 29 juillet 1863. — Gravure sur bois; perfectionnements dans la manière de brûler les cachets.

Pli 1876. — Fabrications pratiquées en 1876 dans la maison Thierry-Mieg.

Dépôt spécial conformément à la décision du comité de chimie après l'Exposition de 1876.

Plis n° 247 et n° 248 du 9 mai 1877. — Meuble rouleau bon teint. — Meuble rouleau faux teint.

Pli du 16 novembre 1883. — Perfectionnement à la gravure sur bois.

Pli du 30 avril 1884. — Blanchiment de la laine au bisulfite de soude.

La plupart des procédés mentionnés dans ces plis étant très anciens et hors d'usage, le comité prie MM. Oscar Scheurer et Ch. Weiss d'examiner ces communications sous le rapport de la nouveauté qu'elles présentaient à l'époque de leur dépôt, et remet à une prochaine séance une décision sur leur publication dans le Bulletin.

Il est décidé que la prochaine séance du comité aura lieu exceptionnellement le premier mercredi du mois d'octobre (4 octobre).

La séance est levée à 7 heures 1/4.

Séance du 23 septembre 1899.

La séance est ouverte à 6 heures 1/2. — Présents : MM. Jeanmaire, B. Bauer, A. Brand, Bourry, Dépierre, Fischesser, Frey, Grandmougin, Keller, Ch. Meunier-Dollfus, Nœlting, F. Oswald, Romann, Rettig, H. Schmid, G.-A. Schœn, Stricker, A. Thierry-Mieg, E. Trautmann, Ch. Weiss, R. Weiss, Wild, Freyss; total : vingt-trois membres.

M. Ch. Riegler assiste à la séance.

Excusé : M. Edouard Steiner.

M. Jeanmaire préside et prononce les paroles suivantes :

« Messieurs,

« Le membre éminent que notre Société et notre pays viennent de perdre laissera un vide difficile à combler. Après une vie mouvementée et, soldat du devoir, menant de front la politique et la science, M. Auguste Scheurer-Kestner vient de succomber au mal douloureux qui le minait depuis plus d'une année.

« Le comité de chimie de la Société industrielle s'est réuni en séance extraordinaire pour témoigner à la famille éprouvée sa profonde sympathie dans le grand deuil qui vient de la frapper si cruellement. Il tient à exprimer à son cher et estimé président, M. Albert Scheurer, la douloureuse émotion qu'il a ressentie en apprenant la fatale nouvelle qui ravit à son affection un frère bien-aimé, et prive le comité de chimie d'un de ses membres les plus distingués et les plus appréciés.

« En attendant une biographie plus détaillée, rappelons, en quelques mots, les principaux faits de la carrière industrielle et scientifique de notre collègue, négligeant le côté politique, qui ne peut nous occuper ici.

« Auguste Scheurer-Kestner naquit à Mulhouse le 11 février 1833, et alla compléter ses études premières à l'École de médecine de Paris, où il étudia la chimie, de 1852 à 1853. Après son mariage, il entra dans la fabrique Charles Kestner, à Thann, dont il prit plus tard la direction.

« Admis comme membre de la Société industrielle le 29 mars 1854, et secrétaire du comité de chimie de 1869 à 1872, il a laissé, dès 1858, dans nos Bulletins, des traces de son activité, qui s'est traduite par près de 45 mémoires sur des sujets variés.

« En 1868 et 1869, il fit ses belles recherches sur la combustion de la houille, en collaboration avec M. Charles Meunier. Ces travaux remarquables, qui éclairèrent d'une vive lumière des points obscurs jusqu'alors, lui valurent une médaille d'honneur en or, comme témoignage de reconnaissance de la Société industrielle.

« Scheurer-Kestner a enrichi de ses communications le *Bulletin de la Société chimique de Paris* et les *Annales de chimie et de physique*. Les comptes rendus de l'Académie des sciences contiennent de nombreux mémoires signés de son nom. Enfin, il a publié un livre sous ce titre : *Principes élémentaires de la théorie chimique des types, appliquée aux combinaisons organiques* (1862). Tous ces travaux l'ont placé au premier rang des chimistes de l'époque.

« Pendant la guerre de 1870-71, il fut nommé, par la Délégation de Bordeaux, à la direction de l'établissement pyrotechnique de Cette, mettant à profit, pendant ces temps troublés, ses connaissances variées. Et sa compétence s'est montrée non seulement sur le terrain politique, mais encore dans les études sociales et industrielles, où il s'est fait remarquer. La haute distinction qu'il a obtenue en devenant vice-président du Sénat français est une preuve de la grande estime où il était tenu dans cette assemblée.

« Le comité de chimie fait en Scheurer-Kestner une perte irréparable, non seulement à cause de ses connaissances si étendues et si variées, qui faisaient de lui un conseiller précieux, un collaborateur incomparable, mais aussi à cause des qualités de cœur, de la noblesse de sentiments, de la droiture de caractère rendant sa personnalité si sympathique à tous ceux qui avaient eu le privilège de l'approcher. »

La séance est levée en signe de deuil.

Digitized by Google

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Prépar. d'ac. uriques alcoylés par réduction des ac. oxyméthylène-uriques** [*Bœhringer et Sohne*] (E. P. 1678, 24 janvier-5 août 99).

Fabrication de quinate de pipérazine [*Jaffé et Darmstaedter*] (E. P. 11420, 1er juin-5 août 99).

$$\underset{\text{Pipérazine}}{C^4H^{10}N^2} + \underset{\text{Ac. quinique.}}{2C^7H^{12}O^6} = C^4H^{10}N^2.2C^7H^{12}O^6.$$

Production d'ac. naphtalène sulfoniques chlorés [*Rudolph*] (E. P. 19088, 7 sept. 98-22 juill. 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 93, B. F. 281178.

Procédé et appareil pour la fabrication du coke et produits secondaires [*Naef*] (E. P. 7951, 7952, 7953, 25 avr. 99).

Procédé et appareil pour la production de l'ammoniaque de cyanures de coke et de gaz [*Naef*] (E. P. 9462, 25 sept. 97-25 avr. 99).

Production du coke, gaz et autres produits secondaires [*Naef et Garton*] (E. P. 13164, 13165, 13 juill. 99).

Procédé pour rendre inodores les composés soufrés des huiles minérales par oxydation des dérivés sulfonés de ces huiles [*Helmers*] (E. P. 10875, 12 mai 98-29 avr. 98).

Nouveaux composés pharmaceutiques par action de l'aldéhyde formique sur les tannates d'albumines [*Bayer*] (E. P. 11894, 25 mai 98-1er avr. 99).

Préparation de nouveaux composés contenant du phosphore (ac. nucléique et nucléothymique) au moyen des glandes thymus et autres produits animaux ou végétaux [*Bayer*] (E. P. 9966, 30 avr. 98-11 mars 99).

Composé à propriétés antiseptiques [*Berry, Boake Roberts et C°*] (E. P. 15819, 19 juill. 98-27 mai 99).

On ajoute de l'aldéhyde formique à une solution de métabisulfite de potassium et concentre par évaporation à une température inférieure à 94° C. Par refroidissement, on obtient des cristaux de composition : $H.CHO.K^2S^2O^5$. Les acides décomposent le produit en ses constituants.

Production de salicylates de lanthame et de didyme [*Chininfabriken Zimmer et C°*] (E. P. 13459, 16 juin 98-22 avr. 99).

Préparation d'éthers carboniques et produits intermédiaires [*Bayer*] (E. P. 14364, 29 juin 98-13 mai 99). Voy. B. F. 288639.

Production d'éthyl et de méthylmorphine (codéine) [*Ehrenberg*] (E. P. 14465, 30 juin 98-15 avr. 99).

Ex. : On chauffe quelques heures au b.-m. : 1 k. morphine, 85 gr. Na métallique, 420 gr. sulfate *neutre* de méthyle, 600 cc. d'alcool. On isole la codéine par les méthodes connues.

Perfection. à la préparation d'amidon soluble [*Virneisel*] (E. P. 12020, 26 mai-98-20 mai 99).

On traite la matière amylacée (1000 k.) à 60° C. par une sol. diluée d'ac. sulfurique (1000 l.) contenant 2 °/₀ d'acide, et on maintient à 50-55° jusqu'à ce que la transformation soit complète (12-15 heures).

Production d'éthers carboniques de la quinine et autres alcaloïdes [*Chininfabriken Zimmer et C°*] (E. P. 16564, 29 juill. 98-10 juin 99).

On fait agir le gaz phosgène sur une sol. chloroformique de quinine. On a, suivant les proportions :

$$COCl^2 + 2C^{20}H^{24}N^2O^2 = CO\begin{cases} C^{20}H^{22}N^2O^2 \\ Cl \end{cases} + C^{20}H^{24}N^2O^2.HCl$$

$$COCl^2 + 4C^{20}H^{24}N^2O^2 = CO\begin{cases} C^{20}H^{23}N^2O^2 \\ C^{20}H^{23}N^2O^2 \end{cases} + 2C^{20}H^{24}N^2O^2.HCl.$$

Perfect. à la préparation de l'acétone [*Hawliczek*] (E. P. 15907, 21 juill. 98-15 juill. 99).

On imprègne avec de la chaux les substances (bois, sciure de bois, tourbe) dont la distillation donne naissance à de l'ac. acétique. Par distillation, celui-ci est directement transformé en acétone. On sépare l'acétone de l'alcool méthylique par rectification.

Procédé pour obtenir de l'acide acétique pur [*Bergmann*] (E. P. 5926, 18 mars-1er juill. 99).

A une solution aussi concentrée que possible d'acétate de chaux impur (158 k.), on ajoute une sol. de chlorure de calcium (111 k. et on concentre jusqu'à ce que toute la masse cristallise par refroidissement. On refroidit, sépare les cristaux d'un sel double d'acétate de chaux et de chlorure de calcium dans un appareil à force centrifuge, on sèche et décompose par un acide, de préférence HCl.

Ce procédé donnerait un acide acétique pur sans rectification.

Procédé pour la purification de l'anthracène [*Kraemer et Aktienges. für Theer und Erdol Industrie*] (E. P. 7868, 14 avr.-8 juill. 99. Voy. *R. G. M. C.*, 1889, B. F. 287935, p. .

Production d'acide benzoïque au moyen du goudron de houille [*Les mêmes*] (E. P. 7867, 14 avr.-8 juill. 99). Voy. *R. G. M. C.*, 1889, B. F. 287935, p. .

Nouvelles combinaisons du chloral [*Wagnitz*] (E. P. 19103, 7 sept. 98-15 juill. 99).

On dissout de l'ac. borique, de l'ac. salicylique ou de l'ac. lactique dans de la glycérine, chauffe pour chasser toute l'eau, puis ajoute une ou plusieurs molécules de chloral par mol. de glycérine. Les produits sont des liquides sirupeux à propriétés antiseptiques très marquées.

Le brevet indique aussi des combinaisons de chloral avec le menthol bromé ou iodé.

Traitement de la nitrocellulose par des solutions métalliques pour augmenter sa stabilité [*Luck et Cross*] (E. P. 18868, 3 sept. 98-1er juill. 99).

Digitized by Google

Composés phénoliques inodores et insipides [*Brissonnot*] (E. P. 5650, 15 mars-6 mai 99).

On traite le créosote de bois (1000 gr.) ou le gayacol par l'aldéhyde formique (800 gr. à 40 %) en présence d'ac. chlorhydrique (1500 gr.) Le mélange s'échauffe et abandonne une matière résineuse verdâtre que l'on purifie par lavages à l'eau chaude.

Préparation du produit gélatineux par l'action des hypochlorites sur les matières amylacées [*Brueder*] (E. P. 17650, 16 août 98-8 juill. 99).

On introduit 1000 k. de fécule neutre ou légèrement alcaline dans 900 l. d'eau contenant 100 l. de *chlorite*. On laisse déposer, décante et chauffe le sédiment pendant quelques heures à 50-100°.

Le produit séché forme une poudre blanche, soluble dans l'eau et susceptible de tous les usages de la gélatine animale.

Perfect. à la production des cyanures et ferrocyanures au moyen des sulfocyanures [*Raschen et United alkali C° Ld*] (E. P. 19767, 17 sept. 98-15 juill. 99).

Produits de nitrocellulose ininflammables [*Béthisy*] (E. P. 11927, 25 mai 98-29 avr. 99).

Ces produits, destinés à remplacer le celluloïd, se composent de : nitrocellulose, camphre ou naphtalène, albumine, mica en poudre, ou alun et asbeste en poudre, matières colorantes, alcool, huiles essentielles, huile de vaseline, éther acétique, *chlorure de zinc*, et gélatine blanche.

Perfection. à la préparation des gommes végétales [*Hepbrun*] (E. P. 10814, 11 mai 98-25 mars 99).

On extrait du palmier et autres plantes analogues un produit de la nature d'une gomme végétale composé principalement de matières pectiques. Pour l'isoler, on divise les racines en fines tranches que l'on soumet à l'action de la vapeur d'eau à 150° pendant au moins une heure; on extrait ensuite à l'eau bouillante et concentre la sol. filtrée (de préférence dans le vide) jusqu'à la consistance voulue.

C'est un liquide plus ou moins gélatineux, difficilement soluble dans l'eau. Pour empêcher la fermentation du produit, on ajoute un antiseptique ou un peu d'ac. acétique.

Fabrication d'un éther aromatique (anthranilate de méthyle) [*Berlin. Actiengesell.*] (E. P. 19868, 19 sept. 98-15 juill. 99).

Dans un récipient muni d'un réfrigérant ascendant, on place la solution de 1 k. d'ac. anthranilique dans 5 l. d'alcool méthylique et fait passer un courant de HCl. La température s'élève jusqu'à l'ébullition; on abandonne quelques heures, puis distille l'alcool en excès. On ajoute au résidu une sol. de carbonate de sodium : l'éther se sépare en liquide huileux qu'on lave à l'eau et distille dans le vide.

L'anthranilate de méthyle ainsi obtenu forme des cristaux incolores à fluorescences bleues, fondant à 25° et distillant dans le vide (11 m. m.) à 127°. Il est sol. dans les ac. minéraux, l'alcool, l'éther très peu dans l'eau. Toutes ses solutions présentent une belle fluorescence bleue. Il possède une odeur douce et intense qui ressemble à celle des fleurs d'oranger.

MINÉRAUX. — **Fabrication d'alcalis caustiques au moyen d'aluminates alcalins** [*Peniakoff*] (E. P. 9003, 18 avr. 98-18 avr. 99).

Purification des alcalis caustiques par diffusion [*Chemische Fabrick Griesheim*] (E. P. 11650, 23 mai 98-23 mai 99).

Production d'ac. chromique par oxydation électrolytique de solutions de sels d'oxyde de chrome [*Meister*] (E. P. 15724, 18 juill. 98-13 mai 99).

Manufacture d'alcalis par électrolyse [*J. Hargreaves*] (E. P. 15502, 14 juill. 98-27 mai 99).

Perfectionn. à la production de l'ozone [*Bohn*] (E. P. 14450, 30 juin 98-2 juin 99).

Même sujet [*Otto*] (E. P. 17260, 10 août 98-15 avr. 99).

Perfectionn. à la préparation de l'ac. sulfurique anhydre et aux appareils employés [*Badische*] (E. P. 15948-15949-15950, 98).

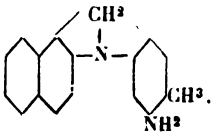
Procédé de préparation de métaux légers (K,Na) par l'action du carbure de Ca sur les bases [*Wolfram*] (E. P. 18604, 30 août 98-15 juill. 99).

MATIÈRES COLORANTES.

ACRIDINES. — **Production de dérivés de la série de l'acridine** [*Act. Gesell.*] (E. P. 16475, 28 juill. 98-15 juill. 99). Voy. B. F. 280372, *R. G. M. C.*, 3, p. 97).

Fabrication de nouvelles matières color. de la série de l'acridine [*Act. Gesell.*] (E. P. 16474, 28 juill. 98-15 juill. 99).

Ces matières color. teignent le coton mordancé au tannin en nuances jaune orangé très vives. Elles ont pour constitution :



Les leucos s'obtiennent en chauffant, à 150-200° C., 1° 25 k. de tétraminoditolylméthane (ou le produit huileux de la condensation de 25 k. de *m.*-toluylènediamine, avec 7 k. 7 de formaldéhyde ou encore 14 k. d'anhydro-formaldéhyde *m.*-toluylènediamine) avec 20 k. de β-naphtol;

2° 30 k. dioxydinaphtylméthane et 15 k. *m.*-toluylènediamine ;

3° 1 k. de trioxyméthylène avec un mélange de 12 k. *m.*-toluylènediamine et de 15 k. β-naphtol.

Pour isoler la couleur, après refroidissement, on lave avec une lessive de soude qui enlève le naphtol en excès ou les autres phénols formés; on dissout le résidu dans HCl et fait passer un courant d'air dans la solution chaude, puis sale.

En remplacant dans 3° le trioxyméthylène par une quantité équivalente d'aldéhyde benzoïque, on obtient une aminotolunaphtacridine phénylée dont les nuances se rapprochent de celles du produit non substitué (Voy. B. F. 280372 et add. p.).

Préparation de nouveaux colorants et pro-

Digitized by Google

duits intermédiaires [*Badische*] (E. P. 20063, 21 sept. 98-29 juin 99).

On fait réagir dans certaines conditions les amines aromatiques primaires sur les produits de condensations des aldéhydes (formique, benzoïque) et des métadiamines...

Les nouvelles matières colorantes conviennent spécialement à la teinture du cuir en jaune.

Ex. I : Condensation d'une mol. *m*.-toluylènediamine (122 gr.) en sol. aqueuse (2000 à 3000 c. c. d'eau), avec une mol. de formaldéhyde (77 gr. à 39 °/₀). Après quelques heures, on filtre, lave et sèche le précipité.

Ex. II : Cond. de deux mol. *m*.-toluylènediamine (122 gr.) en sol. alcaline alcoolique (20 gr. NaOH à 35 °/₀ et 50 gr. d'alcool) avec une mol. d'aldéhyde formique (39 gr. à 39 °/₀). La réaction s'opère avec énergie, on maintient à l'ébullition une demi-heure, distille l'alcool et lave le résidu huileux avec de l'eau.

Ex. III et VI : Conversion du produit de l'ex. I (40 gr.) en couleur par l'action de la *p*.-toluidine (150 gr.) et du chlorhydrate de *p*.-toluidine (43 gr.), on chauffe au b.-m. jusqu'à solidification de la masse (environ 20'). On ajoute de l'eau (750 c. c.), rend alcalin (60 gr. lessive de soude à 35 °/₀ NaOH) et distille la *p*.-toluidine en excès. Il reste un produit jaunâtre granuleux. On en dissout 48 gr. dans 300 gr. de *p*.-toluidine à 100°, puis élève la temp. à 130-160° où on reste 2 h. 1/2.

On dilue dans 1500 c. c. d'eau, distille la *p*.-toluidine à la vapeur. Après refroidissement et filtration, on ajoute 120 gr. d'une solution saturée de nitrate de sodium, ce qui précipite la mat. col. en une masse résineuse. On la redissout dans l'eau et précipite de nouveau avec le nitrate de sodium ; on a ainsi une poudre brune sol. dans l'eau en jaune rougeâtre avec fluorescence verte. Le colorant teint le cuir et le coton mordancé au tannin en jaune orangé.

Ex. VII : Cond. de tétraméthyldiaminoditolylméthane (75 gr.) avec la β-naphtylamine (350 gr.) et son chlorhydrate (150 gr.). On élève la temp. de 150 à 170° où l'on reste 2 h. 1/2. On verse dans l'eau et sépare la β-naphtylamine par addition de HCl. La mat. col. se précipite avec NaCl et se purifie en répétant plusieurs fois cette précipitation. Elle teint le coton au tannin en jaune pur.

Ex. X : On dissout 200 gr. du produit préparé par l'action de la benzaldéhyde (110 gr.) sur la *m*.-toluylènediamine (122 gr.) (Ex. VIII) dans 900 gr. de *p*.-toluidine; on chauffe à 100°, puis ajoute 400 gr. de chlorhydrate de para-toluidine. On remue pendant 10 h. à 130-160°. Puis verse dans 3000-4000 c. c. d'eau et distille la *p*.-toluidine à la vapeur d'eau. La masse résineuse qui reste est extraite à l'eau bouillante et la mat. col. cristallise des solutions ainsi obtenues.

INDIGO. — **Nouveaux dérivés de la pipérazine et colorants indigotiques** [*Badische*] (E. P. 21157, 7 oct. 98-5 août 99). Voy. B. F. 283083, *R. G. M. C.*, **3**, p. 98.

DIPHÉNYLMÉTHANE. — **Procédé pour produire des matières colorantes acides de la série du diphénylnaphtylméthane** [*Meister*] (E. P. 21596, 13 oct. 98-22 juill. 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 153; B. F. 282128.

Production de matières colorantes de la série du diphénylméthane [*Meister*] (E. P. 21839, 17 oct. 98-22 juill. 99). Voy. B. F. 282271, *R. G. M. C.*, **3**, p. 153.

GALLOCYANINE. — **Manufacture de leucodérivés des gallocyanines** [*Durand-Huguenin*] (E. P. 21415, 11 oct. 98-22 juill. 99).

Les leucos des gallocyanines donnent en teinture et surtout par impression des nuances plus pures et plus intenses que les couleurs mêmes.

Ex. I : On suspend dans 600 l. d'eau tiède 33 k. de bleu gallamine ou une quantité équivalente d'une autre gallocyanine. On ajoute 12 k. d'ac. chlorydrique, puis en remuant 20 k. de poudre de zinc (ou autre agent réducteur). Quand la réduction est finie, on verse 20 k. d'ac. chlorhydrique, chauffe à 80-90° et filtre; après refroidissement, on sale la leucobase.

MAT. COL. NATURELLES. — **Perfectionn. au traitement de la matière colorante du campêche** [*J. E. Bedford et C. S. Bedford*] (E. P. 11585, 23 mai 98-1er avr. 99).

On effectue l'oxydation de la matière tinctoriale du campêche au moyen de nitrites. Ex. : 10 k. d'hématoxyline sont mis en pâte avec 20 l. d'eau contenant 2 k. 1/2 $NaNO^2$; on chauffe à 85° pendant 3 h. en agitant.

On peut aussi oxyder le bois de campêche (on prolonge l'opération 7 à 8 jours) et les extraits.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Nouveau procédé de teinture. [*Berlin. Actiengesell.*] (E. P. 11436, 19 mai 98-18 mars 99). Voy. *R. G. M. C.*, 1894.

Perfectionn. à la fabrication du papier [*Kimmins*] (E. P. 8235, 6 avril 98-18 mars 99).

Perfectionn. aux méthodes et aux appareils à traiter la ramie, china-grass, etc., aussi applicables pour sécher les grains et autres produits [*Smith et Tyacke*] (E. P. 7690, 30 mars 98-30 mars 99).

Perfectionn. à la fabrication du papier [*Hall*] (E. P. 19324, 10 sept. 98-15 juill. 99).

Perfectionn. aux machines pour raffiner la pâte à papier [*Dillon et King*] (E. P. 5521, 14 mars-27 mai 99).

Perfectionn. aux appareils pour fabriquer les tissus imperméables [*Utiller*] (E. P. 10757, 11 mai 98-11 mars 99).

Machines à broyer et à dérancer le lin et autres fibres végétales [*F. Vallet-Rogez*] (E. P. 10125, 3 mai 98-29 avril 99).

Perfectionn. aux machines à apprêter les filés et les fils [*Tetlow*] (E. P. 11583, 23 mai 98-22 avril 99).

Revendications. — 1° Agitation de l'apprêt au moyen d'air comprimé.

2° Emploi d'air chaud pour agiter l'apprêt et le chauffer à la température nécessaire.

Procédé pour imprimer les tissus imperméables [*Gottliffe*] (E. P. 11951, 26 mai 98-26 mai 99).

Digitized by Google

On obtient des effets de soie en imprimant une solution contenant six parties de nickel en poussière, 16 parties de résine, 1 p. de naphte. On protège après l'impression en appliquant une légère couche de sol. de caoutchouc.

Méthode pour fixer le tannate de titane sur les fibres végétales [*Kearns et Barnes*] (E. P. 8589, 13 avr. 98-11 mars 99). Voy. *R. G. M. C.*, REVUE DES JOURNAUX, **3**, 140.

Perfectionn. pour rendre le bois et les fibres textiles incombustibles [*Litynski, Kurowski, Rodakiewicz*] (E. P. 16996, 16 août 98-24 juin 99).

Traitement des liquides de lavage de la laine et autres fibres animales pour récupérer la graisse et la potasse [*Smith et Sons Ld et W. Leach*] (E. P. 15131, 9 juill. 98-6 mai 99).

Procédé pour tanner et colorer les peaux au moyen d'un courant électrique [*Burton*] (E. P. 14220, 27 juin 98-24 juin 99).

Perfectionn. à la teinture électrique [*Burton*] (E. P. 23827, 12 nov. 98-13 mai 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 185, B. F. 283499.

Procédé pour rendre les tissus, le papier, etc., imperméables [*Olivier*] (E. P. 22104, 9 avril 98-15 juill. 99).

On traite la substance à rendre imperméable par une sol. de paraffine dans CS^2, additionnée de cire ou de caoutchouc, ou des deux.

Perfectionn. au chauffage et à la ventilation des teintureries, etc. [*Hercelle-Leruste*] (E. P. 22207, 21 oct. 98-11 mars 99).

Perfectionn. à la préparation des fibres de bananes [*Szymanski*] (E. P. 20807, 3 oct. 98-24 juin 99).

Production de pellicules de cellulose au moyen du viscose [*Charley*] (E. P. 18697, 1er sept. 98-1er juill. 99).

Fabrication de matière feutrée au moyen de cellulose fibreuse et de sol. cuproammonique [*Krusche*] (E. P. 8164, 18 avril 99-1er juill. 99).

Perfectionn. aux machines à calendrer le papier, etc. [*Dillon, King*] (E. P. 7581, 11 avril 99-13 mai 99).

Perfectionn. pour imiter la soie [*Ungnad*] (E. P. 11419, 19 mai 98-19 mai 99).

On passe plusieurs fois les filés en tissus à traiter dans une solution de soie dans la soude caustique (35-40° B.), puis on immerge ensuite dans une sol. de bicarbonate de sodium (10° B.) pendant 1/4 à 1/2 heure, finalement on lave et sèche.

Procédé pour imprégner le bois avec une solution de gélatine et de formaldéhyde pour le rendre tenace et résistant à la pression [*Willner*] (E. P. 5043, 7 mars 99-29 avril 99).

R. L.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé pour extraire l'ac. benzoïque de l'huile de goudron de houille [*Gesel. Theer et Erdol*].

L'huile de phénol du goudron (bouillant entre 160-240° C.) est lavée à froid avec de la soude (d = 1,10) qui enlève le phénol et le crésol. L'huile restante est introduite dans une chaudière à double paroi à agitateur, qui est munie d'un réfrigérant pour recueillir les gaz et les vapeurs. On ajoute alors de la soude (d = 1,4) en quantité double de ce qu'il faut pour saponifier le benzonitrile renfermé dans l'huile. On agite, chauffe et introduit un peu de vapeur d'eau tant que l'ammoniaque se dégage sensiblement; après quelques heures, on a ainsi recueilli les substances bouillant bas et une eau ammoniacale assez concentrée. Le contenu de la chaudière est transvasé dans un bac à décantation pour séparer l'alcali de l'huile.

La solution alcaline est saturée par CO^2 ou un acide minéral, il se sépare encore un peu de phénol que l'on enlève. La liqueur aqueuse incolore renferme du benzoate de soude presque chimiquement pur.

Production d'une nouvelle lactone et sa transformation en aldéhyde phénylacétique [*Erdmann*] (B. F. 287839, 14 avril-24 juill. 1899).

En traitant l'ac. cinnamique par l'ac. hypobromique (brome dans une lessive alcaline traité par l'ac. borique), puis par un alcali, il ne se forme pas de résine comme l'avait observé Glaser en 1868 (*Annalen*, **147**, 83), mais un nouveau dérivé $C^9H^8O^2$ qui cristallise en prismes fondant à 83-84° C.

$$\underset{\text{Cinnamique,}}{C^9H^8O^2} + O = \underset{\text{Lactone.}}{C^9H^8O^3}.$$

c'est une lactone de formule probable :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH - CH.OH. \\ \qquad\quad\ \ \mid \qquad\ \ \mid \\ \qquad\quad\ \ O - CO \end{array}$$

qui en fait la β-lactone (encore inconnue) de l'ac. α-oxyphénylpropionique.

Cette nouvelle lactone chauffée seule en présence d'eau se transforme en aldéhyde phénylacétique, employée en parfumerie, mais obtenue jusqu'ici avec un rendement très faible :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH - CH.OH = C^6H^5.CH\ CHO + CO^2. \\ \qquad\quad\ \ \mid \qquad\ \ \mid \\ \qquad\quad\ \ O - CO \end{array}$$

Nouveau procédé pour la production du 1.8 diamino 2.7 dioxynaphtalène [*Man. Lyon.*] (B. F. 288220, 25 avril-4 août 99).

Ce dérivé donne sur la laine mordancée au chrome un noir intense solide au lavage et au foulon. Pour l'obtenir, on réduit les azoïques du **2. 7** dioxynaphtalène, de préférence avec des acides connus comme peu solubles. Ex. : 160 k. de **2. 7** dioxynaphtalène sont dissous dans l'eau avec 80 k. soude caustique; on ajoute le diazoïque de 450 k. de naphtionique. Après 24 h., on chauffe lentement à 50° C. et précipite par le sel.

Le colorant ainsi obtenu est dissous dans 2000 lit. d'eau bouillante; on ajoute 150 k. Zn en poudre et lentement, en agitant, 500 k. HCl. La solution *acide*

Digitized by Google

se décolore et le naphtionique se précipite ; on le filtre et précipite par SO^4H^2 le sulfate peu soluble de la diaminodioxynaphtalène. Ce sont de fines aiguilles blanc jaune se dissolvant en beau bleu dans les alcalis.

Prépar. des aldéhydes aromatiques [*Monnet*] (add. du 3 mai-12 août 99 au B. F. 276258).

Il n'est pas indispensable d'employer un grand excès du produit à oxyder, comme il est indiqué dans le brevet principal, mais il est utile, pour un bon rendement, d'augmenter SO^4H^2. Ex. : 5 k. *m.*-xylène, 120 k. SO^4H^2 à 65 °/₀ et 17 k. MnO^2 à 60 °/₀, sont mélangés à 20° C. La diminution du carbure dans ce cas est sans action sur le rendement. Au contraire, avec l'*o.*-nitrotoluène, une diminution de ce produit donne une diminution du rendement. Aussi, dans chaque cas, faut-il déterminer les quantités des corps. Au lieu de MnO^2, on peut prendre des permanganates, des persulfates, du bioxyde de plomb, etc., mais les résultats sont moins bons.

Prépar. d'éthers de l'acide carbonique [*Bayer*] (B. F. 288639, 8 mai-21 août).

Le phosgène et la pyridine donnent le produit :

$$C^5H^5.N - CO - N.C^5H^5$$
$$\quad\;\; | \qquad\qquad\;\; |$$
$$\quad\;\; Cl \qquad\qquad\;\; Cl$$

qui par réaction avec un alcool gras ou un phénol forme des éthers de l'ac. carbonique :

$$\begin{array}{l} Cl.N.C^5H^5 \\ | \\ C = O \\ | \\ Cl.N.C^5H^5 \end{array} + \begin{array}{l} OH.CH^3 \\ \\ OH.CH^3 \end{array} = 2(C^5H^5NHCl) + \begin{array}{l} O.CH^3 \\ | \\ C = O \\ | \\ O.CH^3 \end{array}$$

Ex. : 25 k. 7 pyridine chlorocarbonyl (phosgène sur pyridine), 150 k. xylène sont mélangés, on agite et refroidit, puis ajoute 6 k. 4 alcool méthylique. La couleur jaune disparaît et la solution devient blanche. Du mélange lavé à l'eau, on isole l'éther par distillation fractionnée.

Fabrication des *o.* et *p.*-dinitrodibenzylanilinesulfo et de leurs homologues [*Cie Par.*] (B. F. 288820, 13 mai-26 août 99).

173 k. sulfanilique, 165 k. CO^3Na^2 calciné sont dissous dans 1500 litres d'eau et chauffés en vase clos, au réfrigérant ascendant, avec 171 k. 5 *p.*-nitrobenzyl-chlorure. Après refroidissement, le sel de soude se sépare en paillettes jaune d'or solubles dans l'eau chaude.

On peut opérer avec les isomères ou les homologues.

Procédé destiné à augmenter la solubilité de la dextrine [*Liesegang*] (B. F. 288666, 9 mai-22 août 99).

On mélange à 800 gr. de dextrine, 200 gr. nitrate de chaux et délaie le tout dans un litre d'eau froide ; la masse prend de suite un grand pouvoir agglutinant.

Production de mélanges d'air et d'alcool à l'effet de convertir directement l'alcool d'éthyle et ses homologues ou leurs mélanges en aldéhydes correspondantes [*Klar et Schultze*] (B. F. 288957, 17 mai-31 août 99).

Revendications. — 1° Un procédé pour la conversion directe et continue de l'alcool éthylique et de ses homologues supérieurs en aldéhydes correspondantes par distillation de l'alcool dans un courant d'air ou d'oxygène caractérisé comme suit. Pour éviter une oxydation trop étendue et pour rendre inoffensif l'oxygène ou le mélange de vapeurs résultant de ces deux composants, en employant un gaz ou vapeur qui sert de moyen de ventilation et de réduction et qui est sans action sur l'aldéhyde et l'alcool, on les conduit, avant leur entrée au réfrigérant, sur des masses de contact, préalablement chauffées et spécialement appropriées à la formation de l'aldéhyde et à la retenue de l'oxygène.

2° Un procédé pour la production d'un mélange d'air et d'alcool spécialement approprié à la formation du formaldéhyde, caractérisé comme suit. Pour la production rationnelle et sûre du mélange d'alcool et d'air qui convient pour l'usage, on conduit des quantités réglées d'alcool finement divisé, en ménageant de grandes surfaces de contact, vers un courant d'air également mesuré et éventuellement réduit d'avance par du gaz oxygène provenant du procédé même.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de colorants substantifs orangés pour coton au moyen de la nitro-*m.*-phénylène diamine resp. de la nitro-*m.*-toluylène diamine** [*Badische*] (add. du 8 avril-20 janvier 99, au B. F. 280914).

Au lieu de faire agir :

Benzidine < *m.*-phénylène diamine disulfo / *m.*-nitrée.

On fait réagir :

Benzidine < β_1-naphtylamine β_2-β_3 (ou β_2-β_4) disulfo (R) / *m.*-phénylène diamine nitrée.

Ex. : On prépare d'après le B. F. 160722, le produit intermédiaire avec : 92 k. benzidine + quant. mol. β_1-naphtylamine β_2-β_3-disulfo ; on filtre, on délaye le produit dans un peu d'eau et l'introduit dans une solution de 80 k. nitro-*m.*-phénylène diamine, dans 30 000 litres d'eau. On agite, chauffe à 50° C. et monte lentement à 90° C. Quand le colorant est formé, on le précipite, filtre, etc. Il teint le coton en orangé rouge vif genre *pyramine R*. Sa solution aqueuse est rouge orangé ; elle précipite en brun rouge par HCl ; avec la β_1-naphtylamine β_2-β_4-disulfo, la couleur est plus orangée.

On remplace aussi la nitro-*m.*-phénylène par la nitro-*m.*-toluylène diamine.

Les colorants renfermant la nitrométaphénylènediamine sont généralement caractérisés par leur grande affinité pour le coton; il est intéressant que la transposition du groupe sulfo de la base diazotée dans la base copulée ait pour effet de rendre les colorants bien plus solubles; de fait, l'orangé pyramine 3G (renfermant la m.-phénylènediamine disulfonique) est bien plus soluble que la marque R dérivant de la benzidine disulfonique.

Colorants trisazoïques [*Sandoz*] (B. F. 287971, 18 avril-24 juillet 1899).

On prépare des colorants de la constitution du vert diamine, mais solides aux alcalis, en remplaçant les nitranilines, l'aminoazobenzène, la β-naphtylamine et ses acides sulfo par les dichloranilines, toluidines. La résistance au carbonate serait due à la présence de 2 ou 3 Cl dans la molécule de

Digitized by Google

l'amine employée en premier lieu. Leur position n'a que peu d'influence sur la solidité aux alcalis et sur la nuance, car les colorants isomères résultant des **1. 2. 4, 1. 2. 5** et **1. 3. 4** dichloraniline sont à peu près identiques.

Ex. I. : On diazote, à 0-5° C., 16 k. 25 de **1. 2. 5** dichloraniline dans 300 lit. HCl à 7,3 °/₀, avec 6 k. 9 nitrite, puis on coule dans une solution de 34 k. 1 amino-naphtol sulfo H (100 °/₀ sel de soude acide) en suspension dans 400 litres d'eau. Après 12 h. le colorant est formé; c'est une pâte rouge brun, soluble dans les alcalis en violet rouge. A cette pâte on ajoute : 18 k. 4 benzidine tétrazotée et le tout est introduit dans 40 k. soude Solvay, et 400 litres d'eau à 0° C. Après 1 h., on ajoute 20 k. phénol dans 30 litres d'eau et 10 k. NH^3 à 10 °/₀.

La réaction est terminée après 20 heures. Le colorant teint en vert foncé la soie et laine sur bain neutre ou acide, et le coton mordancé sur bain neutre ou alcalin.

Ex. II : Au lieu de phénol, on prend 14 k. salicylique ou *m.*-phénylène diamine, etc.

Au lieu de benzidine, on prend ses homologues et la dianisidine, etc.

En pratique, on travaille toujours d'après l'exemple II, la copulation du produit intermédiaire :

$$\text{Diamine} \begin{cases} N=N- \\ N=N. \text{ Acide H} - \text{dichloraniline} \end{cases}$$

avec l'acide salicylique par exemple, n'étant rien moins que facile; ce n'est peut-être pas la stabilité plus grande envers la soude qui a déterminé l'inventeur à remplacer la paranitraniline par la dichloraniline, dans la configuration du vert diamine, dont la solidité aux alcalis suffit généralement.

Nouveau procédé de productions de couleurs azoïques [*Monnet*] (B. F. 287981, 19 avril-27 juill. 99).

La production des azoïques peut se faire à n'importe quelle température au-dessus de 100° C., si le diazoïque, au moment de sa formation, se trouve en présence du phénol ou de l'amine auquel il doit se combiner. Ce procédé permet la production directe des azoïques sur les fibres animales, la soie par ex.

On mélange l'amine, le phénol, le nitrite avec un épaississant; l'azoïque se forme par l'action d'un acide sur le mélange.

Ex. I : 1 gr. β-naphtylamine est mélangé avec 1 gr. β-naphtol, 0 gr. 49 nitrite de soude et 100 gr. épaississant (gomme ou adragante). Pour le coton, on ajoute 5 gr. tannin en solution acétique à 50 °/₀; après vaporisage, on passe en émétique.

Ex. II : Emploi d'un solvant pour dissoudre l'amine et le phénol. 1 gr. aniline + 2 gr. α-oxynaphtoïque sont dissous dans 15 c.c. d'acétine (qui forment l'acide nécessaire à la réaction). On mélange à 100 gr. d'épaississant contenant 7 c.c. 4 de nitrite à 10 °/₀. L'azoïque peut être produit directement sur la fibre imprégnée de nitrite, ou inversement imprégnée d'un acide organique; enfin on peut passer en bain acide après impression du mélange.

Combien de fois a-t-on déjà breveté les permutations : nitrite, acide, amine, phénol, dans l'impression!

Production de colorants azoïques [*Bayer*] (B. F. 288348, 29 avril-9 août 99).

19 k. 9 ac. picramique + 1000 lit. d'eau chaude + 8 k. 5 ammoniaque à 20 °/₀ + 7 k. nitrite. On filtre le diazoïque et on le délaye dans une solution de 21 k. *m.*-phénylènediamine monosulfonate de Na dans 1000 lit. d'eau; après 24 h. à 15°, on chauffe à 80° C., refroidit, filtre et presse. Le colorant teint la laine en brun rouge qui, par les chromates, devient brun foncé solide au foulon et à la lumière.

Fabrication de matières colorantes disazoïques noires [*Act. Gesell.*] (Add. du 2 févr.-12 mai au B. F. 271609).

On remplace le *p.*-aminodiphénylamine sulfo ou ses homologues du brevet principal :

1° Par les dérivés qui s'obtiennent par l'action de l'acide *p.*-nitro-chlorbenzène-*o.*-sulfonique, ou sur l'*o.*-*p.* ou *m.*-chloraniline, ou sur l'acétyl-*p.*-phénylène diamine, ou sur l'éther du *m.*-amino-*p.*-crésol, et la réduction subséquente des produits de condensation, ou 2° par les acides *p.*-aminodiphényl-β-naphtylamine sulfoniques qui s'obtiennent par l'action de l'acide *p.*-nitro-chlorbenzène-*o.*-sulfonique sur le β-naphtylamine ou ses acides sulfoniques, et la réduction subséquente des produits de condensation.

Production d'un nouvel α_1-α_2 nitro-naphtylaminesulfo et de nouvelles mat. color. azoïques des α_1-α_2 nitro-naphtylamine sulfo [*Bayer*] (B. F. 288509, 4 mai-16 août 99).

L'α_1-α_2 nitronaphtylamine-α_4-sulfo encore inconnu se prépare très nettement en dissolvant 22 k. 3 α_1-α_2-naphtylaminesulfo dans 450 k. SO^4H^2 à 66° B. On amène à 0° C. et introduit lentement 8 k. NO^3H à 45° B. en remuant sans dépasser 10° C. La nitration finie, on verse sur la glace et isole l'ac. sulfonique par filtration. On le redissout dans CO^3Na^2 et précipite par le sel, le sel sodique formé qui cristallise en petites lamelles jaunes.

Les colorants azoïques que donne cet acide teignent la laine en nuance allant du violet au bleu.

Ex. II : α_1-α_2 nitronaphtylamine-α_4-sulfo (26 k. 8) + nitrite (7 k.) + HCl + 30 0lit. d'eau + 31 k. 3 tolyl α_1-α_4-naphtylamine sulfo + 16 k. acétate de soude. Après 12 h., on chauffe à 80° C. Teint la laine en bleu rouge sur bain acide.

Ex. III : Même diazoïque sur 20 k. 8 HCl éthyl-α-naphtylamine + 16 k. acétate de soude. Teint la laine en violet bleu peu solide au foulon.

Ex. IV : Même diazoïque + 15 k. 9 α_1-α_3-aminonaphtol + 300 k. d'eau + 4 k. NaOH. Teint la laine en bleu vert.

TRIALPHYLMÉTHANE. — **Production des leucobases du triphénylméthane et leur transformation en matières colorantes** [*Act. Gesell.*] (B. F. 288308, 28 avril-8 août 99).

La condensation avec l'hydrol d'amines ayant une position para libre par rapport à N peut avoir lieu autrement qu'en para, si l'on opère en présence de SO^4H^2 fort.

Ex. : 27 k. d'hydrol sont dissous en refroidissant dans 160 k. SO^4H^2. On introduit 11 k. toluidine et chauffe 12 h. à 50° C. On neutralise par CO^3Na^2 et fait cristalliser dans l'alcool la leucobase qui fond à 141-143° C. Par oxydation, elle donne un vert bleu au lieu d'un violet.

Préparation de colorants acides [*Bayer*] (B. F. 288561, 6 mai-18 août 99).

Les colorants : tétralcoyldiaminobenzophénones sur *p.*-alcoyloxyphényl-α-naphtylamine (B. F. 217020) peuvent être transformés en sulfoniques en les chauffant (20 k.) avec 120 k. SO^4H^2 à 13 °/₀ à 0-10° C., et agitant. On laisse reposer quand tout

Digitized by Google

l'acide est introduit; quand une tâte diluée dans l'eau est soluble dans NH^3, on verse sur de la glace et additionne de CO^3Na^2 pour former le sel de soude qui se sépare en résine. On redissout dans l'eau et précipite par le sel. Le colorant teint la laine en bleu pur.

Procédé pour produire des matières colorantes acides de la série du diphényl-naphtylméthane [*Cie Par.*] (Add. du 20 mai-9 septembre au B. F. 282128).

L'hydrol condensé avec l'α ou le β-chlornaphtalène donne des tétralcoyldiamino-diphényl-chlornaphtylméthane que l'on transforme en polysulfoniques par un traitement de 12 h., au b.-m., avec 6 p. SO^4H^2 à 20 % SO^3.

Condensation et sulfonation peuvent se faire en une seule opération.

L'oxydation du leucosulfo se fait comme dans le brevet principal. Les colorants teignent la laine en vert.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Prépar. de colorants tirant sur coton** [*Bayer*] (B. F. 287682, 10 avril-19 juillet 99).

Dans une marmite en fer ouverte, on chauffe 110 k. Na^2S sec, 100 k. S et 50 k. d'eau, puis, quand le polysulfure est formé, on incorpore 55 k. d'α_2-β_1-disulfonitroso α_1-α_4 dioxynaphtalène, et porte à 200-210° C. Quand la masse est solide, on monte à 240-250° pendant 3-4 h. Après refroidissement, on pulvérise la fonte et extrait par l'eau chaude qui enlève un colorant violet soluble; il reste un colorant gris moins soluble. Tous deux teignent le coton sur bain de sulfure, le premier en violet, le second en gris ou brun.

En évite la formation du dernier colorant en opérant en présence de zinc ou de ses sels. Ex. : 30 k. du dérivé ci-dessus sont mélangés avec 20 k. d'eau, 80 k. lessive de soude à 30 %, 20 k. chlorure de zinc, 66 k. sulfure de sodium sec et 60 k. de soufre. On chauffe de la même façon. Le colorant se dissous dans l'eau en violet sans qu'il reste de colorant brun.

On peut prendre d'autres sulfo de l'α_1-α_4-dioxynaphtalène; on part des sulfo de son dérivé aminé ou des azoïques dérivant des sulfo de cet α_1-α_4-dioxynaphtalène.

La gamme des colorants soufrés — noirs, bruns, verts, jusqu'ici — devient de plus en plus complète, généralement au détriment des qualités de solidité qui caractérisent les noirs et les bruns de cette série ; l'addition du zinc paraît être une innovation heureuse, en ce sens que la réaction est plus complète et le produit final plus homogène.

Fabrication d'une mat. color. bleue au noir pour coton [*Cie Par.*] (B. F. 288135, 22 avril-2 août 99).

On chauffe, à 150-190° C., 1 p. dinitro-*p.*-aminodiphénylamine sulfonate de soude (action du dinitrochlorbenzène sur la *p.*-phénylènediamine sulfo en présence d'acétate), avec 20 p. S et 50 p. Na^2S en présence d'eau pour maintenir la masse liquide pendant plusieurs heures. Après quoi, on chauffe pour dessécher la masse et obtenir le colorant qui teint le coton en bleu allant jusqu'au noir.

Fabrication de mat. color. bleu à noir contenant du soufre [*Cie Par.*] (add. du 1er mai-12 août 99, au B. F. 283414).

On part de la diaminodiphénylamine sulfo de la D. P. 86250, ainsi que des diaminodiphénylamine disulfo et oxydiamino diphénylamine sulfo non encore décrits et que l'on prépare par l'action, au b.-m., du *p.*-nitrochlorbenzènesulfo (260 p. 5) sur le *p.*-aminophénol (110 p.) en présence d'acétate de soude (136 p.) ou sur la *p.*-phénylènediamine sulfo (50 p.) en présence de carbonate de soude (100 p.)

Ces corps, en particulier l'oxyaminodiphénylamine sulfo, fondus avec du soufre et du sulfure, donnent un colorant teignant faiblement le coton en vert, mais, par oxydation à l'air ou les persulfates, ils se transforment en beau bleu. On acidifie et recueille le colorant, poudre bleu foncé soluble dans l'eau en bleu.

On est tenté de faire des rapprochements entre ces réactions au thiosulfate et l'observation de M. Bernthsen (Annalen d. Chem., **230**, p. 187) *que la thiodiphénylamine est transformée en thionol — dioxydiphénylimide — par l'action de l'acide sulfurique à chaud.*

Procédé de préparation de mat. color. contenant du soufre et teignant le coton sans mordant [*Clayton*] (B. F. 286465, 3 mai-12 août 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, 1899, p. 358.

Prépar. de colorants teignant directement le coton en noir intense [*Vidal*] (B. F. 288475, 3 mai-12 août 99).

Le di ou triaminophénol, la diaminorésorcine, et en général tous les amino-oxy ou amino trois fois substitués chauffés avec une solution aqueuse d'hyposulfite de soude, se transforment en un produit cristallisé soluble en bleu dans les alcalis et teignent le coton. Chauffés seuls ou avec un colorant organique à point d'ébullition élevé, ils deviennent solubles en noir intense dans les alcalis caustiques et teignent le coton en noir,

Ex. : 30 k. hyposulfite, 150 k. d'eau et 10 k. HCl diaminophénol **1.2.4** sont portés à une douce ébullition pendant 6 h. en remplaçant l'eau évaporée. Le produit cristallisé qui se précipite est filtré et lavé, puis chauffé à 200° C. seul ou avec de l'aniline ou du crésol. Après transformation complète du noir, on le fond avec du sulfure de Na pour le livrer au commerce.

Prépar. de nouveaux colorants noirs directement oxydables [*Vidal*] (B. F. 288476, 3 mai-12 août 99).

La *p.*-phénylènediamine et le diaminophénol, chauffés seuls avec du soufre, réagissent mal ; leur mélange donne un seul colorant différant de ceux obtenus dans les réactions isolées.

Ex. : On chauffe, en agitant, à 170-180° C., 11 k. *p.*-phénylène diamine, 12 k. 5 diaminophénol et 6 k. 400 eau; la masse se liquéfie difficilement; aussi ajoute-t-on du phénol ou du crésol. Après 6 h., la masse est épaissie et la couleur foncée; on la fond avec Na^2S pour la livrer au commerce.

Prépar. d'un colorant noir direct pour les fibres végétales [*Vidal*] (B. F. 288477, 3 mai-12 août 99).

Le *p.*-aminophénol ou ses sels, à l'état de combinaison sodique, fondus avec l'hyposulfite, engendrent un bleu teignant directement le coton. Ex. : on chauffe jusqu'à fusion 8 k. soude caustique, 33 k. hyposulfite, et ajoute 11 k. *p.*-aminophénol; on agite et chauffe à 180°-200° C. La masse noire dissoute dans l'eau est additionnée de soufre (3 k. 200) et chauffée après évaporation à 180° C., ou encore on

Digitized by Google

précipite la solution aqueuse par un acide, filtre et chauffe à 180° C. avec 50 k. Na^2S et 3 k. 200 de soufre.

Le colorant noir est soluble en bleu noir dans la soude et le sulfure de sodium; ces solutions précipitent par un acide. Il teint directement le coton en noir résistant, au bouillon, au savon et au carbonate de soude.

Ces trois brevets offrent des réactions très intéressantes qui permettront peut-être d'élucider la constitution des colorants de ce genre.

Production de mat. color. pour coton [*Cie Par.*] (B. F. 288514, 4 mai-16 août 99).

L'aminosalicylique avec le chlornitrobenzène sulfo donne une oxynitrodiphénylamine sulfocarbonique qui, chauffée à 120°-180° C. avec 25 p. soufre et 50 p. Na^2S, donne un colorant teignant directement le coton en vert-olive.

Production d'une mat. color. brun rouge contenant du soufre et teignant directement le coton [*Cie Par.*] (B. F. 288545, 5 mai-17 août 99).

La nitro *p.*-phénylènediamine et le chlordinitrobenzène donnent une trinitro *p.*-aminodiphénylamine qui, fondue avec Na^2S et S, forme un colorant teignant le coton en brun rouge.

Prépar. de colorants tirant sur le coton [*Bayer*] (B. F. 288560, 6 mai-18 août 99).

Le dinitrochlorbenzène sur les diaminobenzène mono ou dialcoylés, p. ex. la *p.*-aminodiméthylaniline, donne des *p.*-diméthylaminodinitrodiphénylamine qui, chauffés avec du soufre et du sulfure, engendrent un colorant teignant le coton en vert-olive, devenant plus verdâtre par les oxydants.

Il est intéressant de voir que l'alcoylation du groupe amino, en position para par rapport à l'azote diphénylamine, fasse virer la nuance du noir bleuâtre au vert-olive.

Production de mat. color. teignant le coton non mordancé en noir solide [*Cie Par.*] (B. F. 288776, 12 mai-25 août 99).

Les mat. color. analogues au bleu de toluylène, traitées par le soufre et le sulfure de Na, donnent des noirs teignant le coton non mordancé.

Par réduction et oxydation subséquente de l'oxydinitrodiphénylamine, qui sert de matière première dans la préparation du noir immédiat, on arrive au même indophénol que par la condensation du p.-nitrosophénol avec la métaphénylène-diamine; les colorants soufrés obtenus d'après ce brevet doivent donc être très semblables au noir immédiat.

Fabrication de la *p.*-oxy-*p.*-amino-*o.*-oxydiphénylamine par fusion de l'ac. *p.*-oxy-*p.*-aminodiphénylamine *o.*-sulfo avec des alcalis caustiques [*Cie Par.*] (B. F. 288858, 15 mai-28 août 99).

On chauffe, 1/2 h., à 190° C., 10 p. soude et 4 p. du dérivé : $HO\langle\bigcirc\rangle-NH-\langle\bigcirc\rangle NH^2$ (HO^3S). Après refroidissement, on dissout la masse dure dans 100 p. d'eau et acidulée par SO^4H^2, le sulfate se dépose. Fondue avec du soufre et du sulfure, la nouvelle substance engendre un bleu ou un noir, selon la température de la réaction.

Les colorants soufrés préparés à l'aide de cette diphénylamine se distinguent du noir immédiat en ce qu'ils sont moins basiques, ce qui diminue en général l'affinité pour le coton.

Production d'un colorant noir direct pour coton [*Bayer*] (B. F. 289128, 23 mai-6 sept. 99).

10 p. quinonechlorimine sont suspendues dans une solution très concentrée de 15 p. 5 hyposulfite de soude; on ajoute à froid 240 p. SO^4H^2 dilué à 33 % et chauffe lentement. La masse devient rouge brun, puis noir brun; on fait bouillir 2 h., laisse refroidir et filtre le colorant, que l'on dissout dans CO^3Na^2. Il teint en noir foncé le coton non mordancé.

Prépar. d'un colorant bleu teignant directement le coton [*Vidal*] (B. F. 289244, 26 mai-11 sept. 99).

On chauffe à 160°-180° C. en remuant : 230 k. amino-oxydiphénylamine, 64 k. 5 et 300 k. Na^2S. On arrête l'opération avant le dégagement de NH^3, signe de la transformation du bleu en noir. La masse foncée est soluble en bleu dans l'eau et teint le coton en bleu-indigo résistant aux acides et à la lumière.

ANTHRACÈNE. — **Procédé d'enrichissement de l'anthracène** [*Gesell. Theer et Erdol*] (B. F. 287935, 18 avril-26 juill. 99).

L'anthracène brut (à 30 % environ) est fondu dans un récipient métallique contenant 2000 k. Lorsque 50 % de la masse sont cristallisés, on ouvre une ouverture qui laisse couler toute la partie liquide dans un autre récipient, où l'on répète la même opération, ce qui donne un produit aussi riche que le premier et contenant à peu près 40 à 50 % d'anthracène pur.

On met ce produit dans un appareil à agitation et fait fondre à nouveau, en remuant et introduisant une liqueur chauffée de potasse à 50 % en quantité correspondant au carbazol renfermé dans la masse. On continue à chauffer sans dépasser 260° C., température de décomposition du carbazolate de K. La réaction terminée, on a deux couches, l'une d'anthracène, l'autre, au-dessous, de carbazolate; l'anthracène est coulé dans du benzol dit à 90°, qui dissout le phénanthrène et laisse l'anthracène; on filtre, on turbine et lave au benzol. L'anthracène obtenu est une poudre fine, brune, titrant 90 % et même plus, suivant la durée du lavage final.

La purification de l'anthracène brut est d'une grande importance pour les fabricants d'alizarine; les applications du carbazol dans l'industrie n'ont pas été nombreuses jusqu'aujourd'hui : diaminocarbazol pour jaune de carbazol et cyanure de potassium par fusion du sel de potasse avec les alcalis caustiques.

Prépar. de dérivés halogènes de la série de l'anthracène et de mat. color. en dérivant [*Bayer*] (B. F. 286684, 10 mars-15 juin 99).

On délaye 20 k. de 1. 5 diaminoanthraquinone dans 100 k. chloroforme ou acétique glacial et fait passer un courant de chlore jusqu'à disparition du diamino. On filtre et fait cristalliser dans le nitrobenzène. Pour le brome, on le fait agir en vase clos (53 k.) sur 20 k. 1. 8. diaminoanthraquinone; après deux jours, le brome est absorbé; on fait cristalliser dans le nitrobenzène.

Les couleurs s'obtiennent en traitant ces dérivés halogènes par le sulfurique fumant avec ou sans ac. borique, 50 k. dibrom 1.5 diaminoanthraquinone sont dissous dans 500 l. SO^4H^2 à 40° et on chauffe à 110-120° C. Après 2 h. le dégagement de brome a cessé, on verse dans l'eau additionnée de bisulfite

Digitized by Google

de soude, chauffe au bouillon et filtre. Le colorant se dissout en violet dans l'eau et en bleu pur dans les alcalis; sur laine chromée, la nuance est bleue et sur laine non mordancée bleu rouge.

On peut exécuter en une seule opération l'halogénation et la transformation en colorants.

Production de colorants et de produits intermédiaires de la série de l'anthracène [*Badische*] (B. F. 288511, 4 mai-16 août 99).

Avec la **1. 4'** di-*o*.-nitro-anthraquinone et l'aniline on obtient un produit qui cristallise en aiguilles rouge foncé. Les autres dinitro-anthraquinones avec l'aniline ou ses homologues donnent des produits analogues formés par l'échange des groupes nitro contre les restes des amines aromatiques. Ces matières donnent des colorants; soit en les transformant en produits halogénés qui, chauffés avec des amines primaires, fournissent des couleurs vertes, solubles dans l'eau après sulfonation, soit encore en les traitant par des agents de sulfonation.

Ex. I : *Préparation d'une dialphyléno-anthraquinone au moyen de* **1. 4'** *dinitroanthraquinone et d'aniline.* — On chauffe 3/4 d'heure à l'ébullition 10 p. **1. 4** dinitro-anthraquinone avec 100 p. d'aniline. Quand la réaction violente est terminée, on laisse refroidir; le produit cristallise.

Ex. II : *Préparation du dérivé bromé.* — On dissout 10 p. du produit précédent dans 600 p. sulfure de carbone en chauffant doucement; on ajoute peu à peu 20 p. de brome et fait bouillir jusqu'à cessation de dégagement de HBr. On distille le sulfure et quand il reste 150 p. en tout on additionne de 500 p. d'alcool, le dérivé bromé se précipite à l'état cristallin.

Ex. V : *Production d'un colorant vert.* — 10 k. du dérivé bromé ci-dessus sont chauffés à l'ébullition avec 100 k. d'aniline. La masse rouge passe au violet, au bleu, puis au vert; quand cette couleur ne change plus, on laisse refroidir; la mat. color. se précipite en cristaux fins; elle est insoluble dans l'eau. Sulfonée, elle teint la laine chromée en vert éclatant résistant à la lumière.

Ex. X : *Production d'un colorant rouge violet par sulfonation de la dianilido-anthraquinone.* — 100 k. de ce dernier corps sont chauffés, à 80-100° C., jusqu'à ce qu'une prise soit soluble dans l'eau chaude; on laisse refroidir, verse dans l'eau et précipite par un peu de sel. Le colorant brun-chocolat est soluble dans l'eau en rouge; il teint les fibres animales en rouge violet.

Ex. XI : En employant de l'acide sulfurique à 20 % SO^3, à 30-35° C., on a un colorant teignant la laine en rouge solide.

Préparation de nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène [*Bayer*] (add. du 6 mai-21 août 99 au B. F. 266999).

On réduit d'après la méthode du brevet principal la monobrome dinitrosulfo-anthrarufine et chrysazine. Ces produits sont obtenus en sulfonant et nitrant la monobromanthrarufine et chrysazine.

La monobrome dinitrosulfo-anthrarufine est une poudre cristalline orangée soluble en jaune dans l'eau et dans SO^4H^2; par addition d'ac. borique, cette dernière solution devient rouge.

Pour avoir le colorant bleu, on réduit, à 50-60° C., le dérivé dinitré, etc. (20 k. dans 2000 l. d'eau) avec 48 k. de chlorure stanneux, 130 k. HCl et 130 k. d'eau. La solution vire rapidement au bleu et le colorant se dépose. La bromo-diaminosulfo-anthrarufine ainsi obtenue se dissout en bleu dans les alcalis, en jaune dans SO^4H^2. Elle teint en bleu la laine non mordancée et en bleu verdâtre la laine chromée.

Préparation de colorants de la série de l'anthracène [*Bayer*] (B. F. 288999, 8 mai-2 sept. 99).

Par oxydation à 40-45° C. avec du peroxyde de manganèse, la **1. 5** diaminoanthraquinone fournit la *p*.-diamino-anthrarufine et la diamino-anthrachrysone. On chauffe quelque temps et verse dans 2000 l. d'eau additionnée de 40 k. de sulfite de soude; on porte au bouillon, filtre; par refroidissement, le colorant se dépose. Il teint la laine en violet bleu qui devient bleu vert sur laine chromée.

INDIGO. — **Fabrication d'une préparation stable et concentrée d'indigo blanc** [*C^10 Par.*] (B. F. 287894, 15 avril-24 juill. 99).

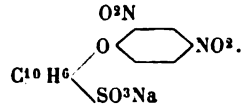
Une cuve contenant 3 k. d'indigo blanc sous forme de sel alcalin dans 100 l. d'eau est acidulée par HCl. L'indigo blanc se précipite; il est pressé et empâté avec 3 k. d'hydrosulfite de Ca et mis en vase clos.

Si l'on ajoute, en précipitant, de la formaldéhyde ou de la benzaldéhyde, l'indigo blanc s'y combine sous une forme stable.

On peut ajouter de l'alcali avec l'agent réducteur à l'indigo blanc précipité; il en résulte une solution préférable sous certains rapports à la pâte.

DIVERS. — **Prépar. de dérivés des naphtol-alphyléthers sulfoniques** [*Badische*] (B. F. 287850, 14 avril-24 juill. 99).

En faisant réagir l'*o*.-*p*.-dinitrochlor ou bromobenzène sur les naphtolsulfonates alcalins, en présence d'agents absorbant l'acide mis en liberté, il se forme les dinitrophényléthers des naphtols sulfoniques de la formule générale :



Réduits, ils forment des dérivés aminés, blancs à l'état de pureté, mais très oxydables. Leurs sels sont solubles dans l'eau, et ils teignent la laine, en présence d'agents oxydants (chromate), en nuances allant du brun jaune au brun noir.

Ex. : On chauffe à reflux : 203 p. dinitrochlorbenzène, 250 p. β_1-naphtol-β_3-sulfonique de Na, 132 p. CO^3Na^2 et 2000 p. d'eau. Quand le dérivé chloré est dissous, on laisse refroidir, sépare le magma cristallin, et le purifie par dissolution dans l'eau et précipitation par le sel. Pour réduire, on met 250 p. sel de soude ci-dessus à l'état sec dans 2500 p. d'eau chaude et ajoute 100 p. acétique à 30 % et 300 p. limaille de fer. On agite en chauffant au b.-m. La réduction terminée, on additionne de 80 p. CO^3Na^2, filtre et additionne la liqueur chaude de 400 p. sel marin. Après refroidissement, on filtre, presse et sèche. Pour la précipitation des dérivés des α_1-naphtol-α_2-sulfo et β_1-naphtol-α_3-sulfo, il faut avoir recours au KCl au lieu de NaCl.

Prépar. de nouvelles couleurs obtenues par réaction des colorants à fonction acide sur les colorants à fonction basique, et leur application à la teinture, à l'impression, ainsi qu'à la coloration des vernis

Digitized by Google

[*Vignon et Seyewetz*] (B. F. 287656, 11 avril-18 juill. 99).

On savait que l'ac. picrique (nitrophénol) précipite les colorants basiques en formant des combinaisons insolubles. Cette propriété est étendue par les auteurs à tous les colorants nitrés dérivés des phénols ou des amines, ainsi qu'aux mat. color. à caractère acide fort à l'état de sel alcalin. Ces combinaisons formées sont définies. Avec les colorants basiques forts, toutes les matières colorantes acides réagissent, quel que soit leur degré d'acidité. Avec des acides faibles et des colorants basiques faibles, la réaction est moins générale.

Ex. I : Le jaune de Martius est dissous dans l'eau à 40° C., ainsi que la fuchsine; on mêle les deux solutions : la combinaison se précipite en flocons rouges très peu solubles. On filtre.

Ex. II : Alizarine + fuchsine.

Ex. III : Fuchsine S + fuchsine.

Les combinaisons obtenues sont définies : elles sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, le méthylène, l'éther acétique, l'acétone, la glycérine, le phénol, l'aniline, etc. Elles cristallisent dans ces solvants, et peuvent s'employer pour l'impression, la teinture, la coloration des vernis.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MERCERISAGE. — **Procédé de mercerisage des fibres végétales évitant l'emploi d'appareils de tension** [*Tagliani*] (B. F. 287814, 13 avril-22 juill. 99).

On applique, à l'aide d'un rouleau ou d'un autre moyen approprié à la circonstance, des solutions alcalines en couches minces sur l'une ou l'autre des faces du tissu qu'on veut traiter. *Ces couches présentant une épaisseur peu considérable, elles mercerisent simplement les surfaces des tissus et ne pénètrent pas jusqu'à l'intérieur des fils. Donc, tout le reste des fibres qui n'est pas venu en contact avec la solution alcaline mercerisante, exerce une résistance énergique qui a pour effet d'empêcher le tissu entier de se rétrécir. Dans les conditions susdites, il est clair qu'on peut à volonté merceriser une seule face du tissu, ce qui donne lieu à un nouvel effet de teinture, ou bien on peut aussi traiter les deux surfaces du tissu de cette façon* (en italiques dans le texte).

Les solutions caustiques de soude (ou autres) ont une densité de 20°-45° Baumé; on peut les concentrer davantage ou non. On peut modifier les lessives caustiques en y ajoutant des oxydes métalliques (au besoin des sels d'oxydes métalliques) solubles dans les alcalis, *dans le seul but d'augmenter le pouvoir fixateur pour les matières colorantes* et aussi de pouvoir modifier les nuances finales. Il en résulte que les solutions susdites mercerisent les fibres végétales, en fixant directement dans l'intervalle une partie des oxydes métalliques qui agissent comme mordants (il est connu que les fibres mercerisées décomposent facilement ces composés métalliques en solution alcaline).

Production de fils et de tissus raides et mercerisés offrant un aspect brillant analogue à celui de la soie [*Heberlein*] (B. F. 288839, 15 mai-28 août 99).

On malaxe 1 k. d'amidon dans 5 lit. d'eau, et verse la bouillie dans 50 lit. soude caustique à 30° B.; la masse devient épaisse et visqueuse. Les fils ou les tissus sont maintenus à l'état tendu pendant dix minutes, puis lavés, toujours tendus, avec de l'eau, puis avec de l'acide et enfin de l'eau. Les fils deviennent brillants et acquièrent la raideur des filés fortement apprêtés dits « Eisengarne ».

L'amidon ne se dissout absolument pas dans la soude caustique : par suite de l'action de l'alcali, l'amidon est mercerisé pour ainsi dire, et le mélange présente un aspect assez homogène sans qu'il y ait dissolution véritable.

En effet, après un repos de quelques heures, l'amidon se dépose complètement et la soude ne renferme qu'une trace d'amidon (visible à peine par l'action simultanée de l'iodure de potassium et de l'acide nitreux en solution acide).

En mercerisant le coton avec ce mucilage, les fils sont imprégnés d'amidon, mais celui-ci est enlevé complètement au lavage subséquent ; si l'on arrête le lavage avant d'avoir enlevé tout à fait l'amidon et l'alcali, il est clair que la fibre conservera une certaine roideur, que l'on obtient tout aussi bien par un apprêt convenable après mercerisage. Nous nous permettons de faire observer que le mercerisage, tel que l'entend l'inventeur, n'est pas de M. Löwe, mais bien de MM. Thomas et Prévost.

Procédé perfectionné pour similisation soyeuse des écheveaux de coton [*Dolder*] (B. F. 289179, 24 mai-8 sept. 99).

On dissout la colle de poisson dans l'alcool dilué et additionne d'un quart en poids d'éther; on ajoute à cette solution son poids de soude à 20-22° B. C'est dans ce mélange que l'on immerge les écheveaux de coton tendus.

Nouveau mode de traitement du coton pour lui donner le brillant de la soie [*Gros et Bourcart*] (add. du 16 mai-30 août 99 au B. F. 283587).

Le coton, en mèche ou en ruban (quel que soit son état au moment où nous le prenons), est soumis à une torsion aussi grande qu'il est nécessaire pour donner au « cordon » constitué ainsi toute la résistance dont il a besoin pour supporter la tension que nécessitent les bains concentrés, seuls capables de donner un bel éclat soyeux. Dans cette torsion provisoire, il n'y a pas à nous occuper des conditions d'élasticité et autres qualités que l'on recherche dans un fil; aussi l'expression spéciale de « cordon » désigne l'état spécial et transitoire dans lequel est à ce moment le coton, état de fil plus ou moins imparfait dans lequel le coton n'a plus les propriétés de la « préparation » et n'a besoin que d'une partie de celles du fil.

Le « cordon » ainsi obtenu est alors mercerisé selon les procédés connus, il est ensuite lavé, acidulé, rincé, puis séché. On peut même, soit avant, soit après séchage, le blanchir ou le teindre.

Puis toutes les fibres sont remises dans un état où elles puissent subir tout ou partie des opérations de filature, en soumettant le cordon à une torsion inverse, de manière à le ramener à une torsion aussi faible qu'on voudra, ou même à une torsion nulle. Le coton, maintenant mercerisé, et même blanc ou teint, se trouve alors ramené à l'état qui caractérise la « préparation », fibres parallèles rassemblées avec peu ou point de torsion, et peut dès lors subir les opérations subséquentes de filature nécessaires pour obtenir un fil de n'importe quelle grosseur.

On pourrait même, par simple effilochage du cordon, ramener les fibres à l'état de coton en laine et leur faire subir la série complète des opérations de filature.

Digitized by Google

Description de la machine à merceriser [*Neuhoff*] (B. F. 287793, du 13 avril-20 juill. 99).

La machine consiste essentiellement en un cadre en fer sur lequel deux rangées de bobines sont fixées horizontalement. Les axes de la rangée supérieure des bobines en forme de cylindre doivent être calés sur le cadre, ce n'est que l'enveloppe des bobines qui exécute la rotation au moyen de chaînes et de roues à chaîne. Les axes de la rangée inférieure des bobines en forme de cylindre sont calés sur une bande de fer que l'on peut déplacer latéralement entre deux autres bandes de fer se touchant du cadre fixe. Le déplacement de la bande de fer qui porte l'axe peut s'opérer mécaniquement ou, comme l'indique la figure, à l'aide de la main et au moyen d'une grande roue; cette roue se termine à une de ses extrémités en spirales en forme de vis.

La fig. 148 représente le moment où chacune des deux paires de bobines sont perpendiculaires l'une à l'autre. Dans cette position, le fil à merceriser est soigneusement étendu sur deux de ces bobines et ensuite la rangée de bobines inférieure est, comme il a été dit, poussée latéralement (vers la droite). Au moyen de ce mouvement latéral, le fil est tendu. Dès que l'étirement est exécuté, on élève les bassins qui contiennent la lessive de soude, au moyen d'un mécanisme approprié jusqu'à ce que le liquide atteigne le fil et les bobines. Ensuite on produit le mouvement des bobines au moyen des chaînes et roues à chaînes placées en vue et la rangée de bobines supérieure seule est actionnée par là, car la rangée inférieure est entraînée d'elle-même par le fil. Pour exercer pendant le mercerisage en même temps une pression sur le fil, une troisième rangée de bobines est fixée sur le cadre de la machine, qui est mobile dans ses fusées, contre lesquelles fusées pressent à la fin du mouvement latéral les bobines qui se trouvent sur la bande de fer mobile. Lorsque le mercerisage (passage) est terminé, les bassins qui se trouvent en commun sur une table sont abaissés, de sorte que les roues qui se trouvent sous cette table trouvent leur point de repos sur deux bandes de fer qui permettent de pousser les bassins en arrière, pour éviter que, lors du lavage du fil auquel il est procédé, de l'eau coule dans lesdits bassins. Le lavage se fait au moyen de la conduite de tuyaux fixés d'une façon visible, en ouvrant la soupape. L'eau qui alors s'en échappe, est recueillie au moyen d'un grand bassin qui se trouve au-dessous de la machine et elle sert plus tard à faire bouillir le fil.

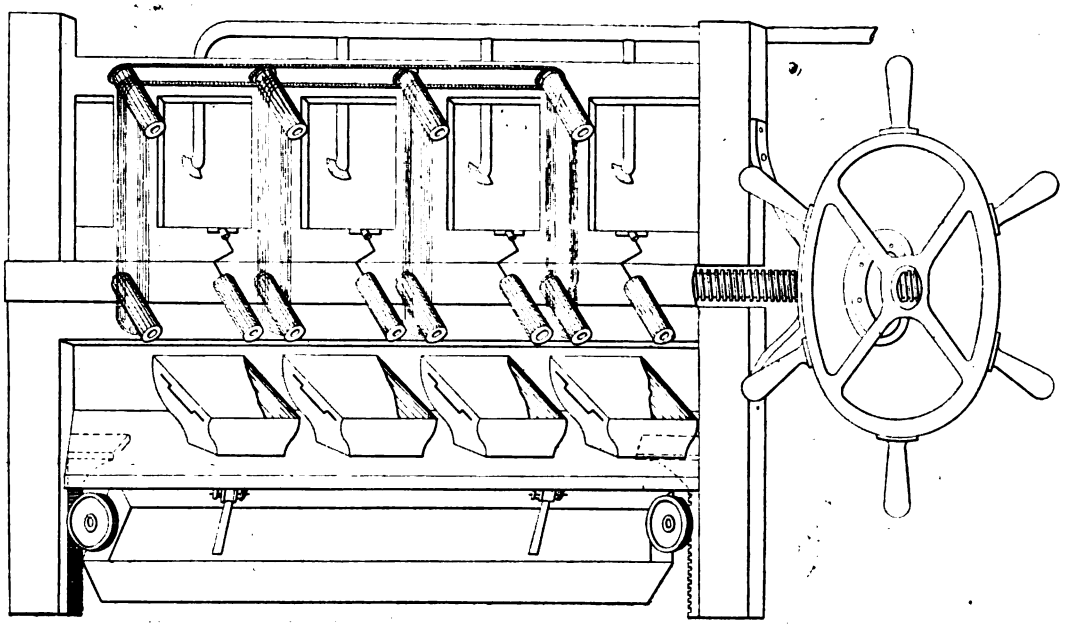


Fig. 148.

Nouvelle machine à merceriser [*Dolder*] (B. F. 287924, du 17 avril-26 juill. 99).

Description. — La machine a dans la position représentée 6 paires de cylindres *a*1, *b*1..... *a*6, *b*6, qui se trouvent disposés concentriquement à un support formé par les deux disques à étoile *d*1, *d*2, fixés sur un arbre rotatif W. — L'arbre W est disposé rotatif dans les montants *g*1, *g*2, entre lesquels se trouvent le support et les paires de cylindres. — De ces paires de cylindres, les cylindres *a*1..... *a*6 sont assujettis fixés au support tandis que les cylindres *b*1.... *b*5 déplaçables, servant à produire la tension, se trouvent disposés à des bras *h* de leviers *h*, *h*1, dont les bras *h*1 portent, à leur extrémité libre, des rouleaux *k* qui engrènent dans un guide courbe M fixé au montant *g*1.

Le guide courbe M (fig. 151) est disposé à une distance d'environ 1/2 cercle concentrique à l'axe central de la machine respectivement l'arbre W, mais cette courbe est à deux voies et au moyen des clapets Q1, Q2 le guidage des cylindres peut d'abord être dirigé dans la courbe circulaire dans le cas où l'écheveau doit deux fois passer le liquide de mercerisage, de sorte que seulement à la seconde rotation du système les cylindres glissent dans la courbe intérieure rapprochée de l'arbre W. — Le rayon de la courbe intérieure est choisi tel que toujours trois cylindres tendeurs B4, B5, B6, *b*4, *b*5, *b*6, influencés par cette partie concentrique de guide, ont leur plus grand écartement des cylindres fixes y appartenant. A environ 1/3, là où se trouve le bassin X contenant le liquide à merceriser, la courbe de l'axe central se rapproche de telle façon que par cette partie de guide courbe toujours deux des cylindres tendeurs *b*2 et *b*3 sont rapprochés aux cylindres fixes appartenant à *a*2 et *a*3. — A une place *a*1, *b*1, là où le remplacement des écheveaux mercerisés achevés a lieu, la courbe possède déjà l'infléchissement prémentionné vers l'arbre central W, par quoi le cylindre tendeur correspondant *a*1, *b*1, est déplacé de telle façon que les écheveaux pendent lâches et peuvent être enlevés avec facilité.

Ce guide courbe opère donc un déplacement des cylindres de telle façon que ceux-ci, lors de l'immersion de l'écheveau dans la lessive de soude ou autre acide, maintiennent les écheveaux modérément tendus pour faciliter, comme déjà mentionné, la pénétration et la saturation de l'écheveau par le liquide. Dès que, par contre, l'écheveau a passé le bain, celui-ci reçoit dans le but du dégorgeage et du lavage, etc., par le déplacement corres-

Digitized by Google

pondant des cylindres tendeurs, une tension très forte.

Les cylindres courbes D1, D6 (fig. 152) ont une formation à huit pans et se composent d'un noyau de fer L et d'une enveloppe P en caoutchouc durci à huit pans, laquelle peut être facilement enlevée pour le nettoyage.

Le but ultérieur de ces cylindres à huit pans est celui de donner à l'écheveau la plus grande tension. Comme il ressort des figures 4 et 4*a*, la tension est inégalement forte suivant la position des cylindres D1, D6. Par suite de la rotation constante de ces cylindres, l'écheveau subit constamment une action de tirage et de relâchement, ce qui provoque notamment le beau brillant de l'écheveau.

Au-dessus de la cinquième paire de cylindres sont disposés deux tuyaux arroseurs (fig. 154) par lesquels l'eau est projetée sous forte pression sur l'écheveau pour enlever l'acide par lavage. — L'eau tombe dans le bassin situé au-dessous de *a*5, 6, *b*5, 6, d'où elle est éconduite. — Des deux côtés du bassin sont disposés des clapets qui recouvrent complètement les paires de cylindres, *a*5, 6, *b*5, 6, de sorte que l'eau ne peut jaillir dehors et tomber dans le liquide à merceriser. — Le mouvement de ces clapets E a lieu automatiquement, ceux-ci se lèvent lorsque le système avance d'un sixième et ils retombent aussitôt dès que l'eau s'écoule à nouveau. — L'eau est donc arrêtée automatiquement aussitôt que le système se meut et cela de la façon suivante :

De l'arbre principal (Voy. fig. 153) un disque K est com-

Fig. 149.

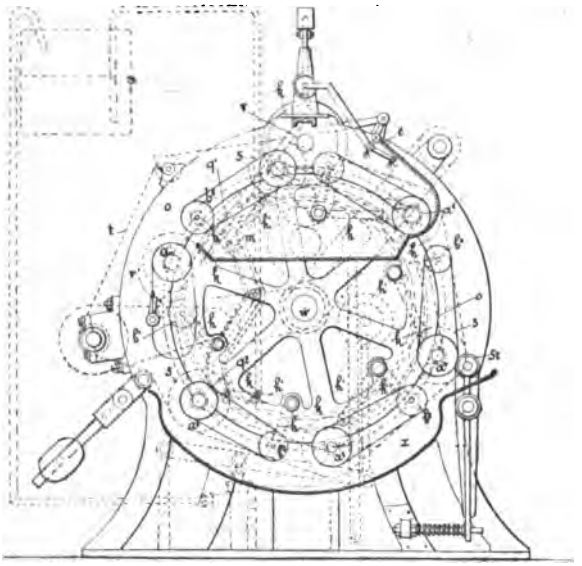
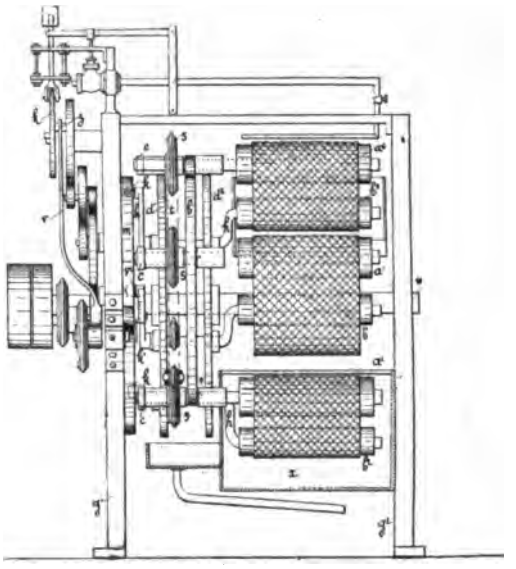


Fig. 150.



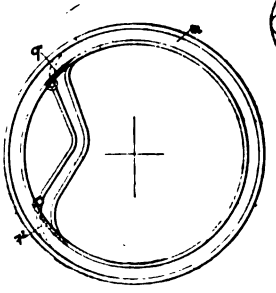


Fig. 151.

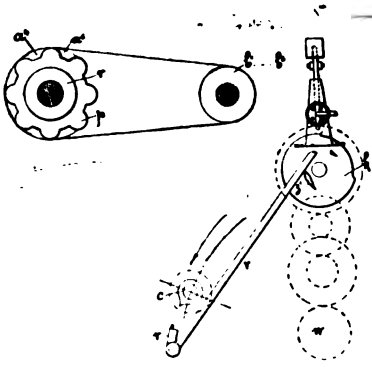


Fig. 152.

Fig. 153.

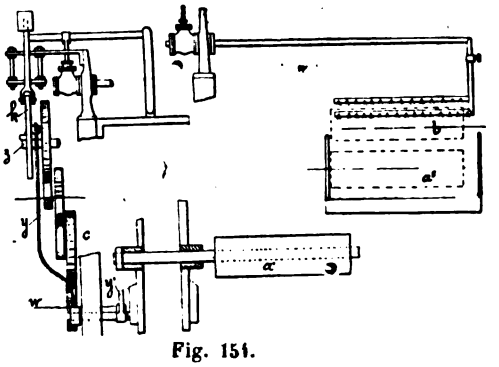


Fig. 154.

mandé au moyen de huit engrenages qui, suivant la position d'une roue dentée régulatrice S, fait révolution toutes les 60, 70 à 80 secondes; sur ce disque K, qui a une encoche, glisse un levier qui est en communication avec le robinet de fermeture de la conduite d'eau disposée au-dessus; dès que le levier tombe dans l'encoche, la conduite au-dessus se ferme également et cela aussi longtemps jusqu'à ce que le levier glisse à nouveau sur la circonférence supérieure. Avec le dispositif de l'arrêt de l'eau, est aussi en connexion le disque positif d'avancement du système. Le disque K porte un nez Z qui soulève le levier V et donne par conséquent aussi au levier V' un mouvement vers l'arrière, de sorte que le système avance d'un sixième. Le mouvement d'avancement du système et l'arrêt de l'eau opèrent donc par le même disque K et il est à dire que ces deux mouvements se succèdent automatiquement. Dès que le levier K retombe du nez Z, le levier de déclenchement V' marche aussi en avançant et le système est par cela arrêté par un support C muni d'un nez. La raison pour laquelle tout le système tourne lorsque le levier d'arrêt recule, pourquoi les cylindres tournent lorsque le système est arrêté, est la suivante :

Tout le système à cylindre est commandé par une chaîne de Galle T et cette chaîne marche sur des roues à chaîne S qui sont calées sur les six cylindres *a*1, *a*6; sur les axes de *a*1 à *a*6 est par contre tendu un ruban d'acier *o*, de façon à former un genre de frein et cela de manière que la chaîne rencontre une certaine résistance pour faire tourner les six cylindres. Si maintenant le levier d'arrêt déclenche, alors la force pour actionner tout le système en avant est de beaucoup moindre que celle pour commander les six cylindres sous frein et par conséquent l'ensemble du système marche d'un sixième en avant.

Le bassin X est construit en fer et le liquide de mer-

Digitized by Google

cerisage est pompé au moyen d'une pompe dans un bassin supérieur d'où le liquide tombe par un tuyau arroseur uniformément sur les écheveaux, ce qui produit par conséquent une imprégnation rapide, uniforme de l'écheveau. Pour pouvoir varier à volonté la distance entre A et B suivant la longueur des écheveaux, à l'extrémité de chacun des arbres, manivelles *b1* à *b6*, se trouve disposé un levier double, lesquels leviers glissent dans la courbe M. Ces leviers peuvent être déplacés de façon que l'angle devient plus petit ou plus grand et que par conséquent aussi la distance A et B change.

Pour ne pas perdre trop de liquide, à *a4*-*b4* est un cylindre en caoutchouc ST qui presse en faisant ressort sur le cylindre et l'écheveau *a4*, *b4*, et exprime par conséquent le liquide en trop qui retombe ensuite dans le bassin.

Perfectionnements dans les appareils destinés à effectuer l'immersion et l'élargissement des fibres et s'appliquant spécialement au mercerisage des fibres végétales en forme d'écheveaux [*Marshall*] (B. F. 287998, du 19 avril-27 juill. 99).

A sont deux disques montés sur un axe B portant dans des coussinets disposés sur les côtés d'un cuvier; C et D sont des bras rayonnants qui portent dans les guides E placés sur les disques A, de manière que les bras D puissent être avancés ou éloignés de l'axe B, puis serrés position voulue, suivant qu'il est nécessaire (fig. 155 et 156).

F est un second cuvier avec un axe G portant des disques H et des bras rayonnants J qui sont réglables en étant approchés ou éloignés de l'axe G, d'une manière analogue à celle des bras D. K est une crémaillère segmentaire placée dans le cuvier C, et K' une crémaillère analogue placée dans le cuvier F. L L' sont des rouleaux de guidage disposés en les cuviers C et F.

On enfile les écheveaux à merceriser sur des tiges MM' disposées par paires, puis on emploie des bielles N pour accoupler les tiges ensemble de façon à former une chaîne. Les bielles N, à leurs extrémités, sont formées de manière à faciliter le rattachement des tiges MM', puis les centres de ces bielles N sont pourvus de rainures leur permettant de prendre sur les extrémités des bras rayonnants D et J. Les tiges M sont pourvues de roues en étoile P engrenant avec les crémaillères segmentaires KK', puis les axes B et G embrayant ensemble par l'intermédiaire d'un engrenage R. Ce dernier est réglable de façon que les axes B et G puissent tourner et être réglés l'un par rapport à l'autre.

La chaîne d'écheveaux et de bielles de rattachement est menée sur les extrémités des bras rayonnants D à travers le cuvier C et ensuite entre les rouleaux LL' aux bras rayonnants J du cuvier F; alors les disques H' étant montés à une certaine distance en avant des disques A et les bras J étant déployés en proportion, les écheveaux sont étendus entre les deux paires de disques, puis pris à cet état d'extension et amenés sur les bras J. La chaîne est élevée aux disques A et les écheveaux sont ainsi, en premier lieu, amenés en contact avec le liquide du cuvier C, et au moment où tournent les disques, les roues en étoile P arrivent en contact avec la crémaillère segmentaire K, en transmettant ainsi un mouvement tournant aux tiges M, ce qui a pour effet de faire lentement mouvoir les écheveaux à leur passage par le cuvier et d'assurer ainsi l'uniformité d'action. Au moment où la chaîne quitte les disques A, les écheveaux deviennent étendus et, en quittant le cuvier C, ils passent entre les rouleaux L et L' où tout excès de liquide est exprimé. En descendant dans le cuvier F, ces écheveaux sont immergés de nouveau et peuvent alors être enlevés à la partie opposée des disques H.

MORDANÇAGE. — **Procédé de fixation de l'alumine ou de l'oxyde de chrome sur les fibres textiles comme mordants, notamment pour la teinture en rouge turc** [*v. Niederhausern*] (B. F. 288942, 17 mai-31 août 99).

L'alumine est précipitée sur la fibre par le gaz carbonique. L'étoffe est plongée dans un bain renfermant 500 gr. de sulforicinate et 5 lit. d'aluminate de so-

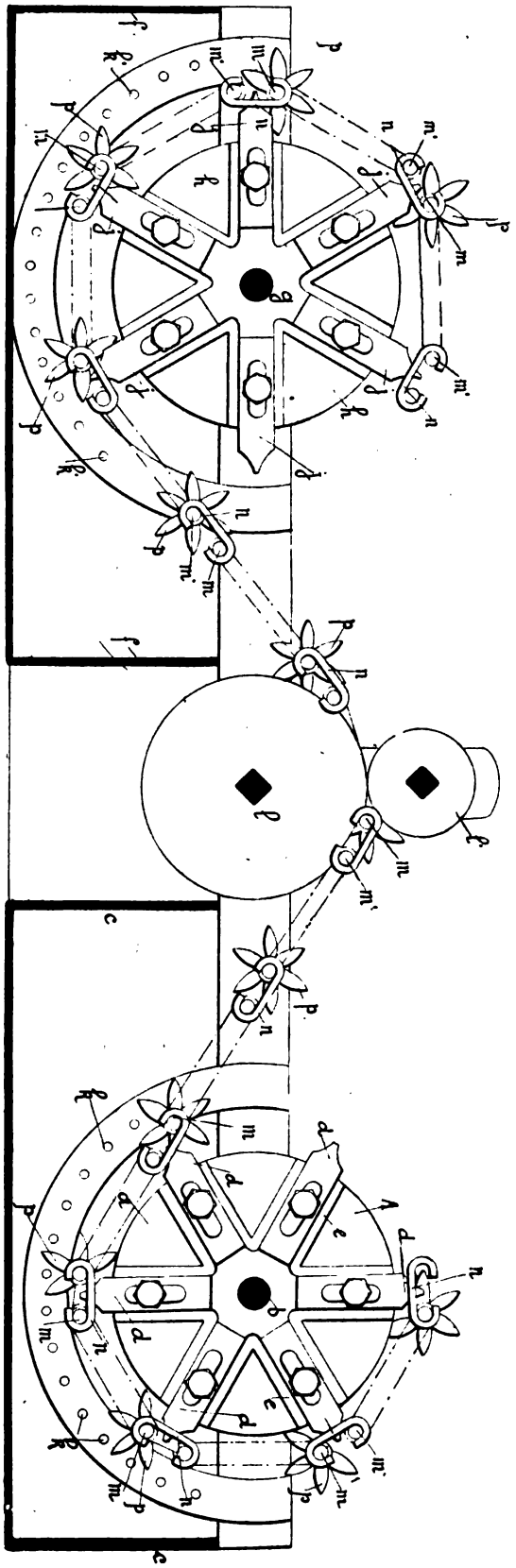


Fig. 155.

dium à 15° B. Puis, sans être séchée, on la met directement, tendue ou pliée, dans un récipient traversé par un courant de gaz carbonique. Après ce

Digitized by Google

traitement, on sèche à 70° C. pour fixer le sulforicinate ; on lave, teint et avive.

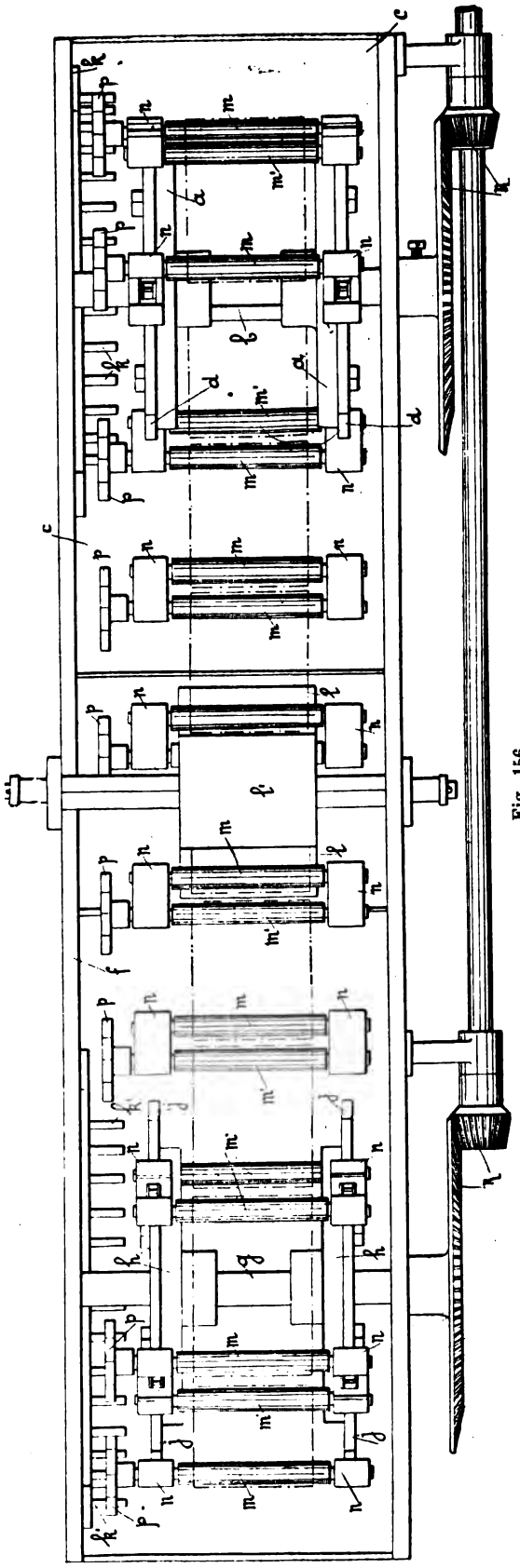


Fig. 156.

La teinture serait ainsi simplifiée, tout en étant extrêmement régulière.

Il est fort douteux que les teinturiers soient disposés à construire des chambres spéciales à acide carbonique pour mordancer à l'alumine et au chrome, et l'exécution de ce procédé présente les mêmes difficultés pratiques, pour ne citer qu'un exemple, que le procédé de Meister, Lucius et Brüning, pour donner du brillant à la laine par l'action du chlore gazeux, en chambre close, sur la laine humide.

TEINTURE. 1° PROCÉDÉS. — **Nouveaux procédés d'application des colorants sulfurés** [*Poirrier*] (B. F. 288513, 4 mai-16 août 99).

Ce procédé consiste à appliquer les colorants sulfurés du type cachou de Laval, thiocatéchine, noir Vidal, etc., sur coton mordancé au préalable, soit au moyen de tannin seul, soit au moyen de tannin et d'oxydes métalliques (Fe, Cr, Mn, Cu, etc.), soit enfin au moyen de ces combinaisons métalliques seules.

Les nuances ainsi obtenues sont très variées et très intenses.

La teinture des thiocatéchines, cachou de Laval, etc., sur coton mordancé au tannin seulement, ne présente pas d'avantages assez marqués pour compenser le prix du mordançage ; la teinture sur tannin + sel métallique (pyrolignite de fer, chrome, etc.), au contraire, est avantageuse, surtout parce que ce procédé permet l'emploi subséquent des colorants pour mordants. Un procédé déjà employé, un peu différent de celui qui fait l'objet de ce brevet, consiste à teindre au cachou de Laval, de donner un passage en pyrolignite et de teindre ensuite avec un colorant d'alizarine.

Procédé perfectionné pour la teinture en noir Vidal et autres matières colorantes soufrées du même groupe [*Hoklen*] (B. F. 288943, 17 mai-31 août 99).

L'emploi des fils de coton teints en noir solide dans les articles demi-laine et demi-soie est très répandu. On exige que ce noir soit attaqué le moins possible par le traitement nécessité pour la teinture des pièces et qu'il ne déteigne pas sur la laine ou la soie. Le noir d'aniline employé jusqu'ici ne répond pas absolument à cette exigence. Le noir Vidal traité par un sel de cuivre ne dégorge pas, mais au vaporisage le cuivre se combine au soufre de la laine en la teignant en brun jaune. En employant un sel dont le sulfure est blanc, on évite cet inconvénient ; pour cela, on a recours aux sels de zinc (sulfate, chlorure, acétate).

Les fils teints en noir sont traités, à froid ou à 40-50° C., dans un bain renfermant 4-6 % sulfate de zinc, 2-3 % chromate de potasse, 2-3 % SO^4H^2 à 66 % ; à l'ébullition, l'oxydation est achevée et le bain est devenu transparent et ne renferme plus d'ac. chromique.

Ce brevet vise le cas spécial où le coton teint en noir Vidal, etc., et mélangé à la laine non teinte et non chlorée, doit être soumis au vaporisage ; la formation du sulfure de cuivre salissant la laine et formé par double décomposition de la laque de cuivre du colorant soufré avec les composés organiques soufrés contenus dans la laine, est restreinte aux points de contact des deux fibres et elle est à peine visible. Elle n'a jamais empêché l'emploi des colorants comme les benzobruns au chrome qui subissent également un traitement au chrome et au cuivre et qui devraient présenter le même inconvénient ; du reste, il serait encore à démontrer que les laques de zinc jouissent, dans le cas des colorants soufrés, des mêmes propriétés que les laques de cuivre.

Fabrication de fils permettant aux fils, aux fils retors et tissus fabriqués avec les fils, de recevoir, à la teinture finale,

Digitized by Google

toutes couleurs de nuances quelconques [Ste *Augsburger Kammgarn. Spinnerei*] (B. F. 289008, 18 mai-2 septembre 99).

On fabrique le tissu avec des fils venant d'un mélange de laine et de coton peignés ensemble; à la teinture en pièces, la laine et le coton prennent des nuances différentes qui donnent des dégradations de couleurs variant avec les proportions de laine et de coton employées.

Article mi-laine très intéressant.

2° MACHINES. — **Perfectionnements dans les machines à teindre les écheveaux** [*Crowther*] (B. F. 286526, 4 mars-8 juin 99).

On dispose une ou plusieurs cuves de liqueur ou teinture; sur les figures 157 et 158, il n'y en a que deux. Des chaînes 3-3 s'étendent l'une de chaque côté de la longueur de toutes les cuves, au bord supérieur desquelles elles voyagent d'une manière adjacente, en étant supportées par des roues 4-4 et 5-5 à l'une ou l'autre extrémité. Sur ces chaînes 3-3 sont disposés en série des blocs de support 6, dans le but de soutenir les arbres des rouleaux 7, sur lesquels sont placés les écheveaux 8 que l'on doit traiter.

Il est utile de diviser ces rouleaux que l'on peut remplacer par des tiges pleines en longueur, à l'aide de collets 7^a pour empêcher les écheveaux de s'enchevêtrer, et qu'ils soient plus ouverts ou plus écartés, une fois trempés dans la teinture. Ces écheveaux sont maintenus écartés par des rouleaux à fond forts 7^b suspendus dans leurs boucles ou doubles.

L'arbre de chacun de ces rouleaux est aussi pourvu, près de chaque extrémité, d'un pignon 9 qui engrène avec une crémaillère 10. A l'extrémité de distribution, chacune de ces dernières est rattachée à une seconde crémaillère 11 qui est renversée par rapport à la première, de manière à embrayer avec des roues d'engrenage 12-12, montées sur un arbre 12^a que supporte un bâti 14.

Entre les cuves 1-2 est monté un dispositif élévatoire pour transporter les écheveaux d'une cuve à l'autre. Ces dispositifs consistent en montants 14^a-14^a, dont chacun porte dans des coussinets convenables, et en doubles poulies ou roues 15-16 placées respectivement en haut et en bas sur lesquelles passent des chaînes 17 disposées à cet effet. Ces chaînes portent sur des crochets 18 qui sont suspendus et articulés en dedans, puis disposés pour embrayer avec les extrémités 19 des arbres des rouleaux 7. Ces extrémités sont de préférence évasées ou élargies extérieurement comme représenté figure 158, en vue de les aider à demeurer sur les crochets 18, lorsqu'elles sont élevées par ces derniers.

Les poulies 15 et 16 sont doublées (fig. 159) et les chaînes élévatoires passant sur ces poulies sont rattachées par des chaînons à tout endroit quelconque où est suspendu un crochet, afin de soulager les crochets 18 de l'effort qu'ils subissent une fois chargés; ces crochets sont placés d'un côté et peuvent avoir toute forme voulue, bien qu'il soit préférable de les disposer de façon que les rouleaux 7 se trouvent en ligne avec la chaîne 17.

L'arbre sur lequel sont montées les poulies 16 porte un engrenage d'angle 10 qui embraye avec un embrayage analogue 21, monté sur un arbre 23 passant en long de la machine, puis étant commandé par un engrenage d'angle 23 partant d'un engrenage 24 que porte l'arbre 25. Sur la figure 160, qui montre un dispositif d'alimentation, on voit qu'à l'extrémité d'entrée de la machine peut être placé un élévateur analogue à celui qu'on a décrit; dans ce cas, les rouleaux 7 déjà décrits sont placés à la main sur les bords 17, la barre 7^a qui les rattache frappe contre une roue en étoile ou à quatre bras 26 et lui fait effectuer une révolution partielle. Sur l'axe de cette roue 26, est montée une roue droite ou cylindrique 27 qui embraye avec un pignon 28 placé sur l'arbre de la roue à chaîne 4, de façon que cette dernière subisse un tour partiel actionnant la chaîne 3, d'une manière intermittente et amenant le bloc de support 6^a qui fait suite et son rouleau 7 en ligne avec la chaîne 17, afin que le crochet suivant 18 entraîne le rouleau 7 autour de l'élévateur et le dépose sur l'un des blocs de support 6 pour le mener à travers la cuve; le dispositif d'entraînement est également pourvu d'une crémaillère 10^a qui oblige les pignons 9 et les rouleaux 7 à tourner chaque fois que la chaîne 3^a est actionnée, de sorte que la liqueur ou teinture est répartie sur les écheveaux d'une manière plus égale.

Une disposition élévatoire peut être employée aussi à l'extrémité de distribution (fig. 157 et 158), mais la chaîne 17, dans ce cas, voyage sur les poulies de deux séries de montants 14^a et les rouleaux avec les écheveaux traités sont placés à la main sur les crochets qui les supportent en les amenant à portée de cette dernière, ou bien la même disposition que celle que montre la figure 160 peut être appliquée à l'extrémité de l'élévateur de distribution (fig. 157) pour enlever les rouleaux de la chaîne; en appliquant ce dispositif, plusieurs rouleaux et leurs écheveaux peuvent être enlevés à la fois, sans qu'on soit obligé d'attendre que chacun d'eux arrive à portée de la main.

Au fur et à mesure que les écheveaux passent par les cuves, ils sont soumis à un mouvement rotatif et leur renversement a lieu au moyen des pignons 9 et des crémaillères 10-11, dont la roue 12 subit un mouvement alternatif de renversement à intervalles voulus, à l'aide de roues disposées comme une roue à calandrer, par exemple, comme on le voit en 29, laquelle porte sur l'arbre 12^a et les embrayages 30-30 montés sur l'arbre principal 31, comme à l'ordinaire. Cependant le mécanisme de commande peut varier. Pour commander la chaîne 3, j'emploie l'engrenage d'angle 32 placé sur l'arbre principal et embrayant avec un engrenage analogue 33 pour commander, à l'aide d'une vis sans fin et sa roue 34, un arbre 35 sur lequel portent les roues à chaîne 5-5. Pour commander l'arbre 22, j'emploie les engrenages d'angle 23-24 placés sur l'arbre 25 qui, à son tour, est commandé par un train d'engrenages 36, 37, 38 et 39.

Pendant le fonctionnement, les écheveaux et les rouleaux sont placés sur le dispositif d'alimentation représenté figure 4 à l'extrémité d'entrée de la machine, ou directement sur les supports de la chaîne 3, puis ils partent de cet endroit pour passer par la première cuve, à l'extrémité de laquelle ils sont pris par le dispositif élévatoire qui les enlève et les place de nouveau sur la chaîne; ils sont alors menés à travers la seconde cuve, en subissant un mouvement de renversement qui leur est transmis pendant qu'ils sont dans ces deux cuves; ils sont enfin enlevés de cette cuve par le dispositif élévatoire de distribution, puis menés sur le mécanisme de commande et recueillis à la main.

En vertu du renversement de leur mouvement dans la liqueur des cuves, ces écheveaux sont imprégnés d'une manière plus complète.

Procédés pour produire, sur la fibre préparée ou non avec des phénols, les combinaisons de tannin, d'antimoine ou de chrome, des mat. color. contenant le groupe des quinone-imines en partant de leurs composants par la voie de l'impression [*Cie Par.*] (add. du 24 mai-9 sept. 99 au B. F. 276555).

Au lieu d'imprimer le mélange de bases nitrosées du phénol avec tannin, etc., on le foule sur les tissus.

Procédé de fabrication de l'indigo sur la fibre [*Kalle*] (add. du 3 mai-12 août 99 au B. F. 284324).

Dans un moulin on broie 30 k. d'indigo qu'on lave ensuite avec 50 l. d'eau, pendant deux jours dans le moulin laveur. Puis on y ajoute de l'eau jusqu'à ce que la masse pèse 100 k. et finalement on y verse 50 k. de lessive de soude à 45° Baumé, et on agite convenablement le tout. On prend 500 gr. de la pâte d'indigo ainsi obtenue, on l'introduit lente-

Digitized by Google

Fig. 157. — Élévation.

Fig. 159. — Coupe en bout montrant l'engrenage de commande à l'extérieur.

Fig. 160. — Entrée de la machine avec appareil d'alimentation pour munir la machine de rouleaux.

Digitized by Google

ment dans 2 500 gr. d'épaississant british gum 1 : 1, on y ajoute 1 600 gr. d'eau, on refroidit et on l'additionne finalement de 5 400 gr. de lessive de soude à 40° B.

Le tissu est imprimé au moyen de cette couleur d'impression, puis séché, passé à la vapeur (pendant ce traitement, il faut avoir soin d'exclure l'air et empêcher le tissu de devenir humide), lavé, acidulé et finalement relavé.

MACHINES DIVERSES. — **Machine pour imprimer des mesures de longueur sur les étoffes** [*Deutsche Patent-Messmaschinen*] (B. F. 285569, 3 févr.-9 mai 99).

Le cylindre conducteur *b* est pourvu sur le devant et aux deux bords opposés de supports *b'* qui portent les poinçons.

Les dessins ne représentent qu'un seul poinçon. Il se compose d'un levier à deux bras *SS'* oscillant sur un pivot *a* et dont le bras *S* porte à son extrémité un système de types à déclenchement automatique et de construction quelconque, tandis que l'autre bras *S'* porte une roulette *r*. Cette dernière est guidée dans un anneau à courbes *c*, lequel est solidement boulonné sur le cadre *A* de la machine.

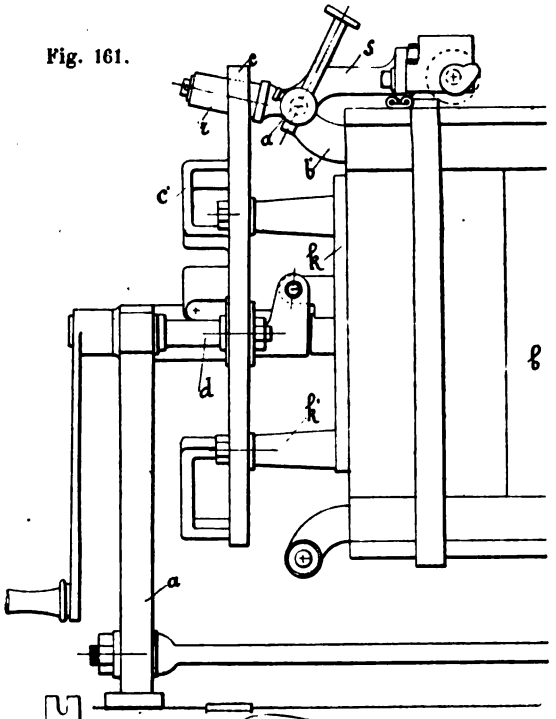
L'anneau à courbe se compose de deux parties qui sont reliées par un étrier *c'*. Ainsi qu'il ressort de la figure 162, la courbe conductrice est en grande partie concentrique à l'axe du cylindre, puis elle remonte fortement et subitement pour redescendre ensuite. Il en résulte que la roulette *r'* est guidée de façon que le poinçon, au moment où la surface supérieure du cylindre conducteur servant au poinçonnage arrive en position horizontale dans le haut, effectue subitement un mouvement en contact avec l'étoffe au moyen des types ; comme l'étoffe repose tranquillement jusqu'au moment où la surface périphérique supérieure revient en position verticale, les chiffres imprimés ne peuvent être effacés, de sorte que le cylindre conducteur peut continuer à tourner ; en outre, il n'est pas nécessaire que le mouvement du poinçon soit animé d'un mouvement exagéré, ainsi que c'est le cas dans les autres machines de ce genre. Dans la figure 162, le poinçon n'est pas indiqué afin que la forme de la courbe ressorte avec plus de clarté.

Pour la saisie automatique et l'entraînement de l'étoffe, on emploie les aiguilles de saisie *i* (fig. 163) qui se projettent depuis l'intérieur du cylindre mesureur *b* jusqu'aux bords parallèles à l'axe. Ces aiguilles de saisie *i* sont fixées dans des pinces *h'* et guidées par de petits tubes *i* fixés sur le côté intérieur de la paroi du cylindre. Chaque pince *h'* est articulée sur un levier à un bras *h'* courbé sous un angle et rotatif en h^2 sur une traverse du cadre du cylindre.

Ce levier *h* porte une roulette k^2 guidée par une courbe d'un anneau *k* relié par un tourillon k^1 avec l'anneau à courbes *c* et par ce dernier au cadre *A*. Quand le cylindre tourne, la roulette h^3, en passant sur la partie inférieure de la courbe *k*, marche dans un chemin concentrique à l'arc du cylindre *b* ; pendant ce temps, elle maintient l'aiguille au-dessous de la surface du cylindre. Quand la roulette h^3 arrive dans la partie supérieure ascendante de la courbe *k*, l'aiguille *i* est poussée au dehors et traverse l'étoffe pour la maintenir et l'entraîner. Lors de la rotation ultérieure du cylindre, la roulette h^3 redescend et l'aiguille revient en arrière, se retire de l'étoffe poinçonnée et marquée et la laisse retomber.

Pour permettre de varier rapidement la périphérie du cylindre, deux parois opposées du cylindre *b* (fig. 162) sont reliées sur deux bords opposés par des charnières *y* avec les autres parois. L'ajustage d'une paroi s'effectue tout simplement à l'aide d'une vis *v*. Il est avantageux de placer ces vis aux deux cônes opposés des parois mobiles et situés vis-à-vis des charnières *v*. L'ajustage des parois a encore pour but spécial de compenser les différences qui se produisent lors de l'impression d'étoffes

Fig. 161.



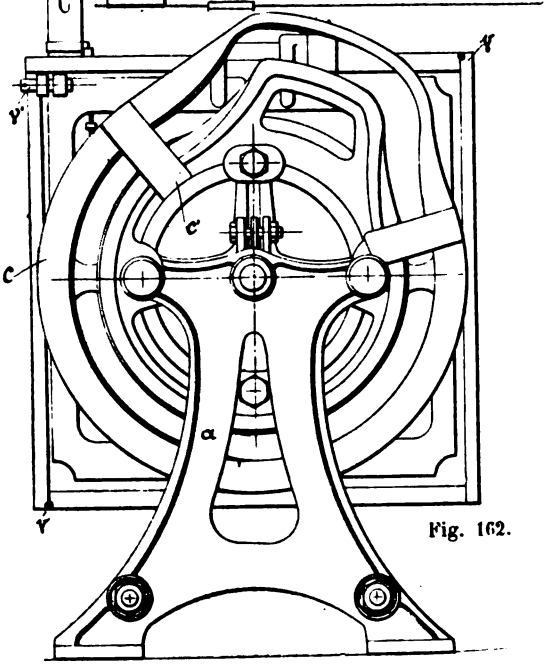


Fig. 162.

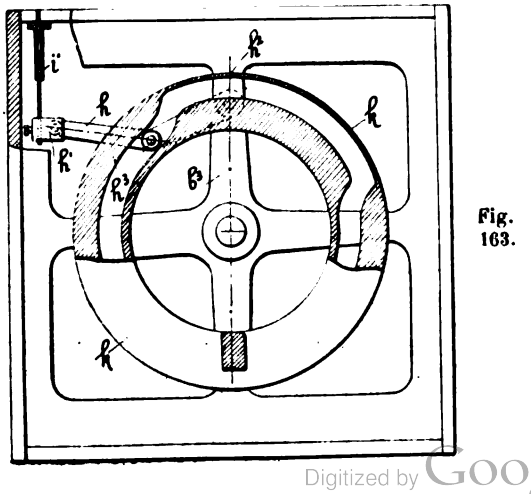


Fig. 163.

Digitized by Google

s'allongeant dans des proportions différentes, c'est-à-dire que pour les étoffes s'étirant beaucoup, on augmente la périphérie du cylindre, tandis que pour les étoffes ne s'étirant pas du tout on l'ajuste exactement d'après l'unité de mesure employée.

Rame à déraillage [*Dehaitre*] (B. F. 288733, du 10 mai-24 août 99).

Ce nouveau système de rame à déraillage est constitué par une rame ordinaire présentant un nombre de parcours quelconque, surmontée d'un châssis formé par les roues (*a*, *b*, *c*, *d*) et les deux chemins (*e* et *f*). Ce châssis est monté sur la partie inférieure de la rame de deux ou plusieurs pivots (*g*) et (*g'*), autour desquels il peut osciller de manière à prendre alternativement deux positions.

Le tissu entre en A dans la partie fixe de la rame, et dans cette première partie de son parcours les deux lisières du tissu avancent également, puis le tissu passe sur le châssis supérieur : ici les lisières du tissu avancent alternativement et suivent le mouvement de va-et-vient imprimé aux chemins (*e*) et (*f*) par des moyens appropriés. En quittant le châssis supérieur, le tissu reprend une marche régulière; il suit un chemin, dont le nombre de parcours n'est pas limité, et il sort enfin de la rame en B.

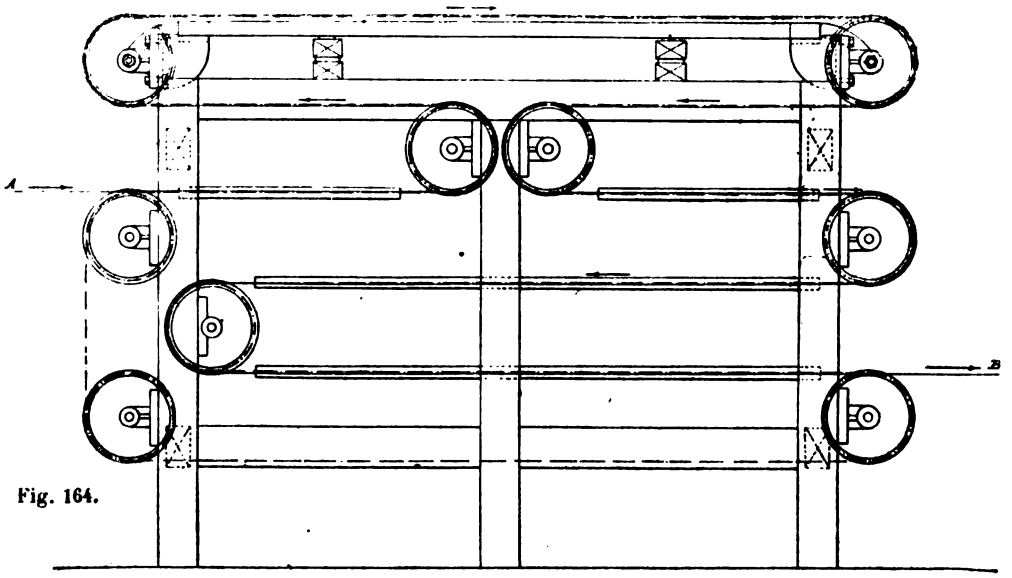


Fig. 164.

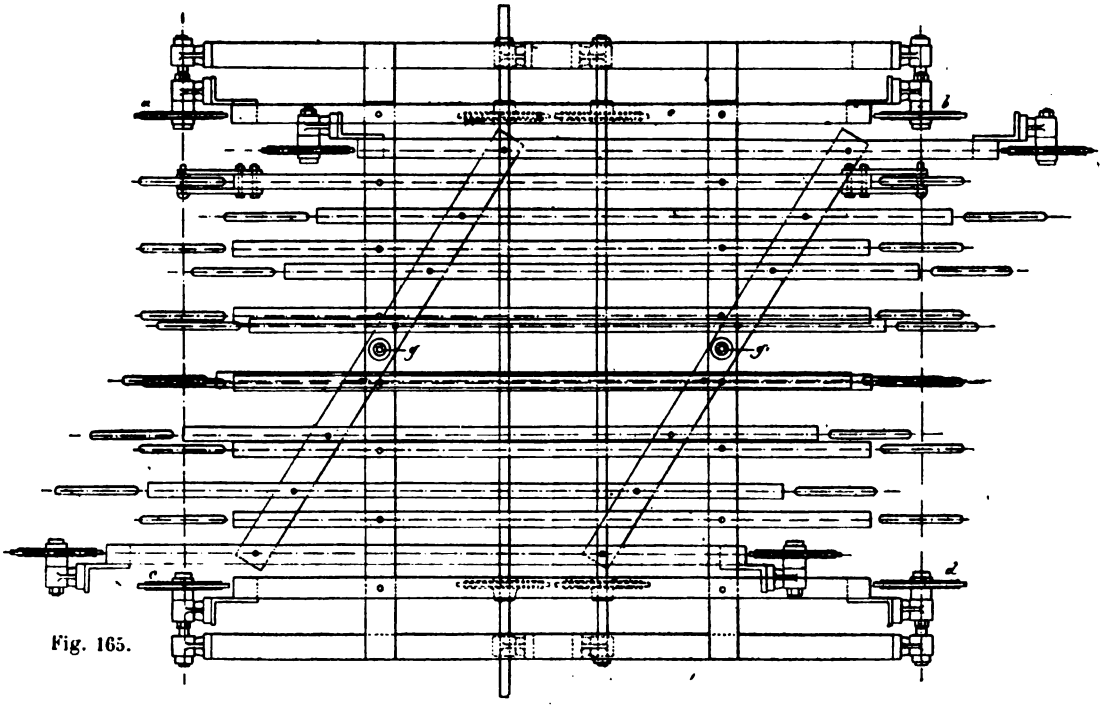


Fig. 165.

Les mouvements d'avancement successifs d'une lisière sur l'autre, qui se produisent au passage du tissu sur le châssis supérieur, forcent les fils de trame qui se croisent avec les fils de chaîne à prendre successivement par rapport à ces derniers une position oblique à droite et une position oblique à gauche. Dans ces changements divers de position, les fils de trame glissent sur les fils de chaîne, et l'apprêt qui marie chaque croisure de fils se désagrège; de cette manière, le tissu reprend la souplesse que les différents traitements qu'il a subis lui ont fait perdre et les fils de chaîne se redressent.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crétz, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

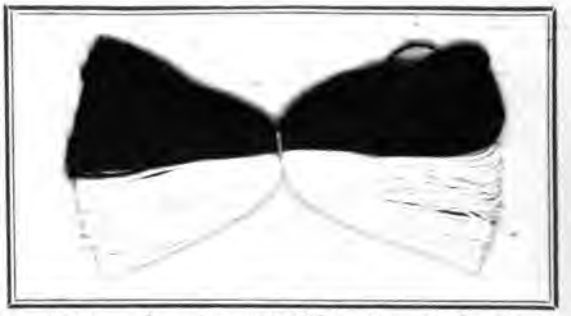
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 35 Tome III. 1er Novembre 1899.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XIII.

N° 91. — **Noir Vidal concentré** (12 0/0).

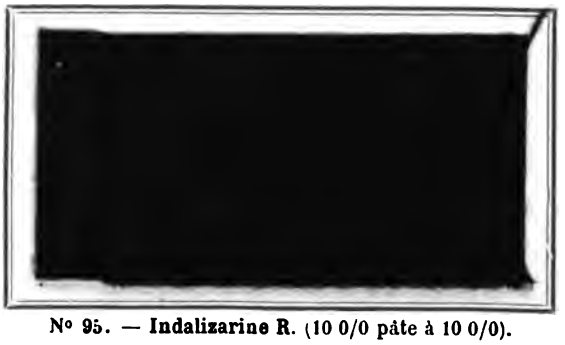


N° 92. — Le même **noir Vidal concentré** bouilli 1/2 heure avec carbonate de soude à 5 0/0 et témoin blanc.

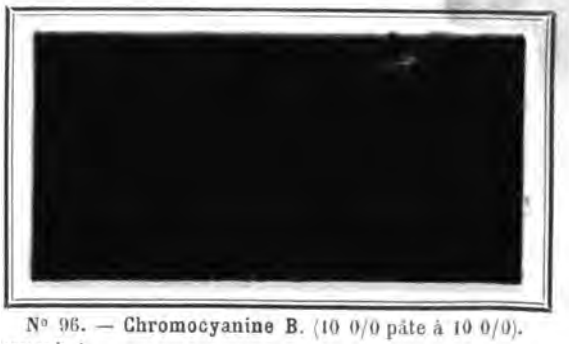
(*Soc. des mat. color. anc. Poirrier.*)

N° 93. — **Noir Vidal concentré sur tissu** (*Poirrier*).

N° 94. — **Chromocyanine V.** (35 0/0 pâte à 10 0/0)
(*Durand-Huguenin.*)

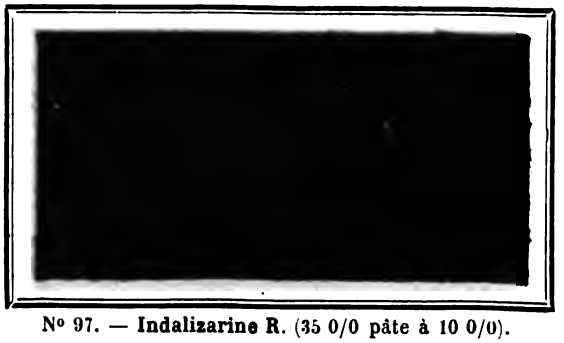


N° 95. — **Indalizarine R.** (10 0/0 pâte à 10 0/0).

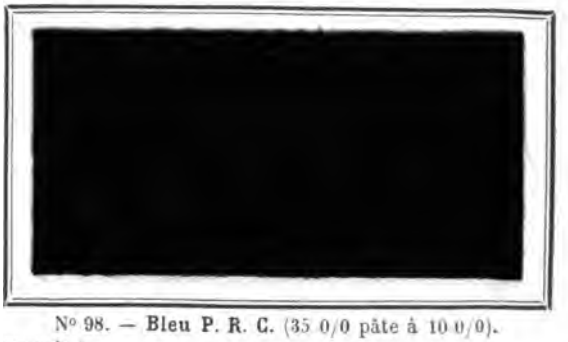


N° 96. — **Chromocyanine B.** (10 0/0 pâte à 10 0/0).

(*Durand-Huguenin.*)



N° 97. — **Indalizarine R.** (35 0/0 pâte à 10 0/0).



N° 98. — **Bleu P. R. C.** (35 0/0 pâte à 10 0/0).

(*Durand-Huguenin.*)

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

3e Année — N° 36. — Tome III — 1er décembre 1899

LES MATIÈRES COLORANTES SULFURÉES

Par M. JAECK.

PREMIÈRE PARTIE

FABRICATION

L'industrie des matières colorantes résultant de l'action du soufre sur les composés organiques les plus divers est entrée. depuis quelques années, dans une phase nouvelle : les produits de nature complexe et mal définis qui servent de matières premières dans la préparation du cachou de Laval — l'unique représentant, pendant vingt ans, de cette classe de colorants — ont été remplacés par des dérivés organiques plus simples et à fonctions déterminées ; des méthodes de préparations scientifiques ont succédé aux recherches faites un peu au hasard et sans but déterminé, et les faits commencent à se suivre et à s'enchaîner avec une régularité qui permet d'entrevoir la solution des problèmes scientifiques intéressants qui se sont présentés au fur et à mesure du développement de cette partie nouvelle de l'immense industrie des colorants artificiels. Il n'est pas douteux que les mêmes faits qui ont signalé les étapes successives du développement des colorants du triphénylméthane, des safranines, etc., se répéteront pour les couleurs à base de soufre, l'expérience pratique et la théorie uniront leurs efforts pour doter l'industrie de la teinture d'une nouvelle gamme de colorants, dont l'application facile et la grande solidité caractérisent déjà les premiers représentants du groupe, comme le noir Vidal, le noir immédiat, etc.

Il est vrai que nous sommes encore loin de cet état de chose et une monographie des colorants sulfurés serait prématurée ; il m'a semblé utile, néanmoins, de présenter, dans une espèce de revue d'ensemble, les efforts qui ont été faits dans cette direction, efforts documentés par les nombreux brevets déposés en France et à l'Étranger, cette énumération bibliographique un peu sèche étant suivie des résultats pratiques que l'on a obtenus avec les produits de ce genre — peu nombreux, hélas! — qui ont été lancés dans le commerce.

I. — *Historique et partie scientifique.*

Avant de passer aux colorants sulfurés proprement dits qui dérivent tous de composés organiques, il faut mentionner un colorant dont la matière première peut être rangée dans la classe des corps inorganiques, aussi bien que dans le domaine des corps dits organiques : je veux parler de la canarine, dont la préparation industrielle a été reprise par Goldberg, Siepermann et Flemming (1) ; la matière première, un sulfocyanure alcalin ou alcalino-terreux, est obtenue en grandes quantités comme sous-produit dans la fabrication du cyanure de potassium d'après le procédé Tscherniak. La canarine, lancée en 1884 par Durand et Huguenin, ne se trouve plus sur le marché ; elle était préparée d'après le procédé Prochoroff et Miller (2) par l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique ou du brome et de l'acide chlorhydrique sur le sulfocyanure de potassium. Goldberg, Siepermann et Flemming obtiennent un produit semblable en faisant réagir le chlore gazeux, à une température inférieure à 200° C., sur le sulfocyanure de potassium, à raison de 1 atome de Cl pour 1 mol. de cyanure et le produit final est composé exclusivement de carbone, d'azote et de soufre ; il est probable que l'on a affaire ici à un phénomène de polymérisation si fréquent dans la série du cyanogène. On arrive au même produit par l'action de 2 mol. de SO^3 sur 2 mol. de KCNS, et dans ce cas il se dégage de l'acide sulfureux par suite d'une réaction secondaire entre le sulfite neutre de potasse formé en premier lieu et une deuxième molécule d'anhydride sulfurique. Le sel de soude du composé ainsi obtenu est passablement soluble dans l'eau et teint directement le coton sur bain alcalin en nuances jaune verdâtre, mais il faut à

(1) E. P. 16199[98] et D. R. P. 101804 du 24 avril 1898.
(2) D. R. P. 32356 (1884), *Bull. de M.*, 1884, p. 29.

Digitized by Google

peu près trois à quatre fois plus de colorant que pour les jaunes substantifs, comme la chrysamine, si l'on veut arriver à la même intensité ; les teintures résistent assez bien au lavage et, contrairement à ce qu'on aurait pu admettre d'après la composition chimique, les nuances virent au jaune rougeâtre terne par l'action des sels métalliques (chrome et cuivre) en formant une espèce de laque très solide au lavage. La résistance des teintures directes à la lumière est inférieure aussi à celle de quelques jaunes directs, comme le jaune chloramine ou le jaune pour coton, et de plus la majeure partie du colorant reste dans le bain de teinture; il est évident que cet inconvénient ne pourra être compensé que par le prix auquel le produit sera livré.

Le colorant typique de la classe des colorants sulfurés organiques, le cachou de Laval, n'est pas une des découvertes dues au hasard, si fréquentes dans l'industrie; bien au contraire, les inventeurs, Croissant et Bretonnière, visaient, dès le commencement de leurs expériences, la préparation de matières colorantes nouvelles et la transformation des colorants naturels en produits nouveaux d'un maniement plus facile. Par fusion du soufre et de la soude caustique avec la cellulose (sciure de bois), l'amidon, la glycérine, la corne, les excréments, etc., ils obtinrent (1) une série de matières colorantes variant du brun jaune au brun noir, présentant toutes la propriété caractéristique de se dissoudre dans l'eau en vert ou olive sale et de donner des précipités insolubles avec les acides. Les solutions alcalines ont la propriété remarquable de teindre le coton non mordancé : durant l'opération de la teinture, qui peut être effectuée à froid, le coton a la nuance verdâtre du bain de teinture, mais cette coloration vire rapidement au brun par oxydation à l'air, c'est-à-dire qu'il s'agit de colorants leucodérivés dont la nuance définitive n'apparaît que par oxydation, comme c'est le cas dans la teinture à la cuve d'indigo. De plus, tous ces colorants donnent, avec les sels métalliques, des précipités insolubles dont la coloration dépend de la nature de l'oxyde employé, et c'est cette propriété que l'on utilise pour produire des nuances grand teint avec le cachou de Laval, une désignation qui provient de la ressemblance des nuances obtenues avec le cachou naturel.

Les échantillons teints et imprimés qui sont joints à la publication de Croissant et Bretonnière dans le *Bulletin de Mulhouse* font déjà ressortir la supériorité du produit obtenu avec la sciure de bois au point de vue tinctorial; cette matière première n'ayant en même temps qu'une valeur commerciale insignifiante a servi tout d'abord et sert encore aujourd'hui à la préparation du cachou artificiel, dit de Laval; la fabrication fut entreprise par Poirier (1), puis par quelques usines en Allemagne (Gottingue, Danzig) qui n'existent plus aujourd'hui. L'usine de Danzig vendait ses produits sous le nom de « colorants sulfine », désignation qui est encore employée fréquemment en Allemagne pour les colorants sulfurés en général.

Quant au côté théorique de la réaction de Croissant et Bretonnière, il était à prévoir qu'un composé comme la cellulose, aussi complexe et aussi peu stable, à haute température, donnât en présence des alcalis des produits difficiles à définir par suite de la formation simultanée de produits de réactions secondaires multiples. Tout ce que l'on savait, c'était que le soufre entrait dans la composition de la molécule du principe colorant, en se substituant à l'hydrogène qui se dégage sous forme d'acide sulfhydrique.

Plus tard, M. Witt (2) essaya de définir le principe colorant de nature acide qui est précipité d'une solution de cachou de Laval par addition d'un acide quelconque; tout ce qu'il put établir, c'est qu'il s'agissait probablement d'un corps compliqué renfermant des groupes SH et qu'il appella « acide mercapto ».

Ce fut tout jusqu'en 1896, où MM. Richardson et Aykroyd (3) reprirent l'étude de la matière colorante contenue dans le cachou de Laval du commerce; bien que leurs expériences n'aboutirent pas à la synthèse directe du colorant, les résultats sont néanmoins très intéressants et dignes d'être reproduits.

Le cachou de Laval du commerce fut purifié par précipitation avec le chlorure de zinc ammoniacal, décomposition par l'acide chlorhydrique de la laque de zinc obtenue et extraction par le sulfure de carbone, de l'acide libre séché ; le poids du résidu — le cachouate pur — n'était plus que de 19 % de celui du cachou brut et l'analyse élémentaire fournit des valeurs correspondantes à la formule : $C^{32}H^{16}S^{26}O$ (avec 66 % de soufre); ce qui frappe tout d'abord, c'est la quantité minime d'oxygène, dont la présence s'explique facilement par l'action de l'air sur un produit éminemment oxydable; en éliminant l'oxygène dans la formule ci-dessus, on obtient la formule bien plus simple : $H^2C^4S^3$, les sels des métaux monovalents correspondant à $M'^2(C^4S^3)$, c'est-à-dire que la quantité totale d'hydrogène fait partie de groupes salifiables. Il est probable, du reste, que le poids moléculaire est un multiple de celui de la formule simplifiée, pour laquelle les auteurs admettent la configuration suivante

$$\begin{matrix} HS-C=C \\ \quad\;\; | \quad\; | \\ HS-C=C \end{matrix} \Big> S \text{ (Acide trithiophénique).}$$

qui expliquerait facilement une soudure de plusieurs molécules.

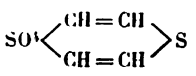
(1) *Bull. de M.*, 1874, p. 465. — *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 1874, p. 41.

(1) B. F. 98915 et E. P. du 24 avril 1873.
(2) *Berichte*, 7, 1530 et 1570 (1874).
(3) *J. Soc. of Chem. Ind.*, 1896, p. 328.

Digitized by Google

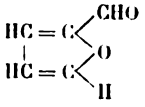
La matière colorante du cachou de Laval à base de cellulose serait donc un dérivé du thiophène, ce que les auteurs ont essayé de prouver d'une manière indirecte en convertissant le furfurol et le thiophène en cachous dont la nuance ressemble à s'y méprendre au cachou à base de cellulose.

Le thiophène, par suite de son point d'ébullition peu élevé (84°), ne se prête pas directement à la fusion avec les polysulfides, et Richardson et Aykroyd ont été obligés de le transformer d'abord en dérivé stable par l'action de l'acide sulfurique concentré ; ils attribuent à ce dérivé une formule assez singulière :



et ce produit peu volatil donne, par fusion avec les polysulfides, un cachou très semblable au cachou de Laval ; comme preuve à l'appui, les auteurs citent aussi une réaction commune à ces deux produits d'origine différente : en dissolvant soit le cachouate pur, soit le cachouate à base de thiophène dans la baryte et en faisant passer un courant d'acide carbonique, on obtient un liquide coloré en rouge foncé.

De même, le furfurol donne un cachou de Laval, mais sans dégagement d'acide sulfhydrique durant la réaction. Il est vrai que toutes ces preuves sont loin d'être rigoureusement scientifiques ; toutefois, la formation d'un dérivé thiophénique par l'action des sulfures alcalins sur la cellulose n'est pas invraisemblable si l'on tient compte de la tendance très prononcée de la cellulose à former un noyau furfurol



par distillation avec l'acide sulfurique étendu.

Il paraît que les auteurs n'ont pas essayé la réaction caractéristique pour la série thiophénique : coloration bleue avec l'acide sulfurique et l'isatine ; quoi qu'il en soit, j'ai essayé cette réaction avec un cachou purifié préparé en partant de l'oxycellulose et le résultat a été absolument négatif ; le cachou oxycellulose pur ne se dissout pas dans l'acide sulfurique concentré et il faut ajouter de l'anhydride sulfurique. Soit que l'SO^3 employé dans cette réaction provoque une décomposition profonde de la molécule, soit que celle-ci soit trop compliquée pour donner la coloration désirée avec l'isatine, le fait est qu'une réaction indubitable dans la série thiophénique fait défaut dans le cas présent.

La publication de Richardson et Aykroyd renferme en outre quelques données scientifiques importantes pour toute la classe des colorants sulfurés ; premièrement l'analyse des produits de la réaction du soufre et de la soude caustique : un liquide renfermant 16,8 % de NaOH et 20 % de S a donné, par ébullition prolongée :

$Na^2S^2O^3$	16,6	%
Na^2SO^3	0,0	—
$Na^4S^6H^4$	18,4	—

et le polysulfhydrate $Na^4S^4H^6$ se dédouble, à haute température, en Na^4S^6 et H^2S ; ce qui frappe surtout, c'est l'absence complète de sulfite de soude. En second lieu, les auteurs ont trouvé que l'action d'un tel mélange sur un composé organique est toute différente suivant qu'il y a un excès de polysulfide ou non ; par exemple, le sucre lactique, fondu avec cinq fois son poids de thiosulfate, donne un cachou parfait sans qu'il y ait dégagement de H^2S ; avec les polysulfides, au contraire, ce même composé forme du cachou avec dégagement d'une quantité de H^2S équivalente au tiers du soufre polysulfide. Nous retrouverons cette action du thiosulfate dans les brevets récents, en particulier dans un brevet Vidal (1) qui a pour objet la préparation d'un colorant bleu par l'action des hyposulfites alcalins sur la combinaison sodique du *p*.-aminophénol.

Dans ces derniers temps, on a proposé de remplacer la cellulose par ses dérivés nitrés, comme le fulmicoton (2) ; l'inventeur visait probablement l'augmentation de la nature chromogène du cachou de Laval par la présence simultanée de l'azote et du soufre, mais il est peu vraisemblable que l'on arrive à fixer ainsi l'azote d'un éther nitrique de la série grasse. D'après ce brevet, le colorant brun noir obtenu par fusion du fulmicoton avec $Na^2S + S$ se fixe directement sur fibres végétales, et est solide sans le concours d'une oxydation ultérieure.

La réaction de Croissant et Bretonnière fit sensation, et en effet la préparation de matières colorantes en partant de la sciure de bois était bien faite pour émouvoir l'esprit des chimistes de cette époque, qui étaient en quête de colorants nouveaux dérivés des bases du goudron de houille, assez chères alors, et que la synthèse du rouge d'alizarine venait de convaincre de la possibilité de transformer, par des opérations peu compliquées, des corps incolores comme l'anthracène en colorants précieux. Ceci nous explique l'optimisme exprimé dans le passage suivant d'une circulaire de 1874, relative au cachou de Laval (3) : « Que MM. Croissant et Bretonnière venaient de découvrir une réaction simple et générale, permettant de préparer tous les colorants, à l'exception du rouge, du bleu et du jaune, en partant de la sciure de bois. » On en resta à la nuance cachou pendant vingt ans, jusqu'à ce qu'on eût substitué les dérivés de la série aromatique aux dérivés de la série grasse, l'industrie chimique ayant mis à la disposition du chimiste un nombre presque illimité de dérivés aromatiques bien définis.

Il faut ajouter aussi que l'on avait reconnu dans l'intervalle les propriétés précieuses des

(1) B. F. 288477. (*R. G. M. C.* **3**, p. 401.)

(2) Vidal, B. F. 279332 du 29 juin 1898, et P. Anmeldung, V. 3273, du 19 juill. 1898.

(3) *Berichte*, **7**, p. 1530,

Digitized by Google

chromophores renfermant du soufre : Bernthsen avait démontré, dans ses beaux travaux sur le bleu méthylène, que ce colorant dérivait de la thiodiphénylamine, et Green, de son côté, avait préparé les bases bien connues résultant de l'action du soufre sur les bases aromatiques paraméthylées.

Le mérite d'avoir repris la réaction des sulfures alcalins et du soufre sur les dérivés aromatiques, et, ce qui est plus, d'avoir reconnu la valeur industrielle de ses procédés, revient tout entier à M. Vidal.

Dans son premier brevet (1), Vidal proposait la préparation de matières colorantes, teignant sans mordants, par l'action du soufre et de l'ammoniaque, en vase clos, sur la pyrocatéchine, l'hydroquinone ou la toluquinone, l'ammoniaque pouvant être remplacée, soit par un mélange quelconque capable de dégager de l'ammoniaque, soit par une amine grasse ou aromatique.

Ce brevet français est conçu en termes un peu vagues et il faut avoir recours au brevet allemand (2) correspondant, déposé trois mois plus tard, pour la partie expérimentale et la nature des colorants obtenus. D'après ce brevet, l'on chauffe pendant cinq heures, en vase clos, et à 160-210°, un mélange de :

10 k. de quinone.
5 — de soufre.
4 — de chlorhydrate d'ammoniaque.
6 — de soude caustique.

Les propriétés générales du produit obtenu sont à peu près celles du cachou de Laval : insolubilité dans les acides, coloration vert-bouteille de la solution aqueuse, mais, et c'est la différence essentielle, la nuance verte du coton teint dans cette solution passe, par oxydation ultérieure sur la fibre, non plus au *brun*, mais au *noir*. Cette propriété caractéristique est due à la présence de l'azote dans la molécule, le colorant résultant de l'action de NaOH + S sur la quinone seule ne donnant qu'une nuance cachou par oxydation.

Dans le premier brevet anglais (3), le plus récent des trois, Vidal avait déjà reconnu, dans une certaine mesure, le mécanisme de la réaction, comme le fait voir le choix des matières premières employées :

1° *p.*-phénylènediamine, *p.*-aminodiméthylaniline, *p.*-aminodiméthylmercaptan, aminoazobenzène et, en général, tous les composés azoïques capables de former des diamines par réduction (chrysoïdine, indamine) (4).

2° *p.*-aminophénol, oxyazobenzène, azoxybenzène et, en général, tous les colorants azoïques donnant, par réduction, l'*o.*- ou le *p.*-aminophénol.

(1) B. F. 231188 du 1er juillet 1893.
(2) D. R. P. 84632 du 20 octobre 1893.
(3) E. P. 23578^{93} du 7 décembre 1893.
(4) Il faut remarquer ici qu'un jugement à attribué à la Société des mat. color. de Saint-Denis la paternité de l'emploi des dérivés diaminés. (Voir *R. G. M. C.* **3**, p. 455.)

Cette modification l'emporte déjà de beaucoup sur les brevets antérieurs : on n'a plus besoin de travailler en vase clos et l'azote se trouve déjà fixé au noyau benzénique dans la matière première. On voit, de plus, que l'inventeur met en relief la position *para* des substituants, une condition essentielle que nous retrouverons maintes fois dans les brevets employant les dérivés du benzène comme matière première ; il indique enfin le principe de la méthode de teinture pour ces nouveaux colorants, principe applicable à presque toutes les matières colorantes de ce groupe : il faut teindre en présence du sulfure de sodium, et développer le noir grand teint par une oxydation ultérieure sur la fibre.

Le brevet suivant (1), signé Vidal et Société anonyme de Saint-Denis, renferme un certain nombre de matières premières nouvelles en même temps que les composés employés précédemment sont remplacés en partie par les produits intermédiaires meilleur marché, capables de les engendrer dans les conditions expérimentales énoncées plus haut.

1° Dérivés dioxy : dioxynaphtalène, naphtoquinone, en présence de l'ammoniaque.

2° Nitrosophénols, -naphtols, -crésols.

3° Nitrophénols, -crésols, aminophénols, -crésols, nitronaphtols et aminonaphtols et colorants azoïques correspondants.

4° Phénylènediamines, crésylènediamines, naphtylènediamines et nitramines correspondantes, indamines et colorants azoïques correspondants à toutes ces amines.

Je cite les détails de ces premiers brevets, non seulement parce qu'ils sont importants pour l'histoire de la chimie industrielle, mais parce que je serai obligé d'y renvoyer à chaque instant à propos des brevets qui vont suivre et dont bon nombre n'ont d'autre but que de tourner, d'une manière plus ou moins élégante, les revendications des brevets Vidal.

Les nuances que l'on obtient à l'aide du cachou de Laval n'ont pas la vivacité du cachou naturel, et il n'est pas étonnant que, par un choix convenable des composés aromatiques, on arrivât à un cachou de Laval perfectionné pour ainsi dire ; et de fait le succès ne se fit pas attendre longtemps : d'après les brevets de la Société anonyme de Saint-Denis (2), on obtient des matières colorantes brun jaunâtre à brun rougeâtre, par l'action du soufre ou des sulfures alcalins sur les diamines aromatiques acétylées, nitrosubstituées ou non, ou sur les nitrotoluènes et xylènes, les nitrotoluidines et xylidines ou les dinitro correspondants, etc. Les matières colo-

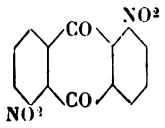
(1) B. F. 236705, du 19 février 1894.
D. R. P. 85330 (*p.*-diamines, *o.*- et *p.*-amidophénol).
D. R. P. 91719 (dioxynaphtalines).
D. R. P. 90369 (nitroso et nitrophénol, naphtylènediamines).
(2) B. F. 239714, 1er cert. d'add. du 11 févr. 1895 2e cert. d'add. du 27 mars 1895.
B. F. 244585.
D. R. P. 82748.

Digitized by Google

rantes ainsi obtenues sont connues sous le nom de « thiocatéchines » et donnent des nuances très vives; elles possèdent en outre, de même que le cachou de Laval, la propriété d'être transformées en composés sulfitiques solubles, lorsqu'on traite le précipité obtenu par addition d'un acide à la solution aqueuse, avec un sulfite alcalin (1er certificat d'addition ci-dessus, et B. F. 244 585)(1); cette transformation présente l'avantage de débarrasser les colorants sulfurés des produits secondaires inorganiques et du sulfure de sodium en excès, dont la présence rend impossible l'emploi des produits sulfurés dans l'impression. Cependant, ces dérivés sulfitiques n'ont pas généralement une affinité aussi prononcée pour le coton que les produits directs.

On sait que Hofmann (2) a obtenu un composé genre thiazol, par l'action du soufre sur l'acétanilide; en employant une matière première renfermant des groupes amino ou nitro en même temps qu'un aminoacétyle, on peut s'expliquer la formation d'un produit non seulement coloré mais aussi colorant; par opposition à la déhydrothiotoluidine ou à la primuline, dont le caractère basique n'est déjà pas bien prononcé, ces produits sont insolubles dans les acides et solubles dans les sulfures alcalins.

En m'en tenant à l'ordre chronologique dans l'énumération des brevets ayant pour objet l'action du soufre sur les dérivés aromatiques, il faudrait citer maintenant un brevet (3) de la « Badische Anilin und Sodafabrik » consistant à faire réagir les polysulfides sur la dinitroanthraquinone (1. 4' diortho):



Le produit résultant teint directement le coton en présence du sulfure de sodium; malgré cette coïncidence des propriétés tinctoriales avec celles des colorants sulfurés dont nous nous occupons, il me semble que la matière colorante dérivée de la dinitroanthraquinone doit rentrer plutôt dans une classe semblable à celle des colorants genre noir solide ou noir d'alizarine de la série du naphtalène et qui ne renferment pas de soufre.

On est tenté de croire que le noir d'anthraquinone, lancé par la Badische au commencement de cette année, dérive du produit dinitré de ce brevet; cependant les réactions de ce colorant nouveau sont différentes de celles qui sont indiquées dans le brevet en question comme caractéristiques pour la matière colorante obtenue.

Nous avons vu que les sulfures alcalins, fondus avec le *p*.-aminophénol, donnaient lieu à la formation d'un colorant vert noirâtre qui passe au noir bleuâtre par l'action des oxydants; une modification intéressante de ce procédé fai l'objet d'un brevet (1) de la maison Lepetit Dollfuss et Gansser, à Milan : en ajoutant une certaine quantité d'un sel de cuivre dans la fusion du *p*.-aminophénol, *p*.-nitrophénol des homologues ou analogues, avec les polysulfures, on obtient un colorant teignant le coton directement en vert pur qui ne passe au noir que par une oxydation énergique. Ce produit se trouve dans le commerce sous le nom de « verde italianò », et donne des nuances vert-herbe magnifiques.

Quelle que soit l'influence du cuivre sur la marche de la réaction, on pourrait croire de prime abord que lors de la teinture avec ce colorant, en présence du sulfure de sodium, le métal reste dans le bain de teinture sous forme de sulfure de cuivre; il n'en est pas ainsi, car il est facile de démontrer la présence du cuivre sur la fibre teinte en vert italien et lavée énergiquement.

Dans ce même brevet français, il est question de matières colorantes brunes, obtenues par fusion des polysulfures avec les dérivés de la formaldéhyde et des dioxybenzènes, trioxybenzènes et de leurs dérivés carboxyliques ou sulfoniques, des *p*.-aminophénol, etc.; ces produits ont des propriétés semblables à celles des thiocatéchines.

La valeur technique des réactions genre Vidal ayant été reconnue, il était évident que les grandes fabriques de colorants artificiels, qui avaient à leur disposition une légion de composés aromatiques qui leur avaient déjà fourni des colorants précieux dans la classe des azoïques, se mettraient à étudier les produits de la sulfuration alcaline.

D'après le brevet Bayer (2), on obtient des colorants brun à noir en chauffant, avec du soufre et des sulfures alcalins, les acides aminosulfoniques, aminooxysulfoniques, oxysulfoniques, dioxysulfoniques, aminocarboxyliques, oxycarboxyliques, les dérivés nitrés de ces acides et enfin les phénols simples comme le phénol, les crésols, les naphtols, etc.

Ce qui est intéressant dans ce brevet, c'est que les homologues du phénol surtout donnent des colorants qui se distinguent par une grande affinité pour le coton non mordancé; c'est un fait imprévu, car d'après ce qui précède on était tenté de croire que le caractère chromogène d'un colorant sulfuré dépendait plus ou moins de la présence de l'azote dans la molécule; d'après les indications du brevet cité, ce fait doit être attribué à la présence de CH^3 dans la molécule.

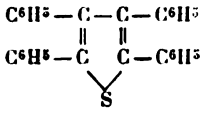
Le rôle du groupe méthyle dans l'action du soufre sur les composés non azotés rappelle

(1) *Berichte*, **13**, 1226.
(2) D. R. P. 91508 du 17 juin 1895.
(3) D. R. P. 88392.

(1) B. F. 255473, du 11 avril 1896; D. R. P.
(2) B. F. 253213.

Digitized by Google

une réaction analogue due à Baumann et Klett (1), qui ont obtenu un dérivé du thiophène, le tétraphénylthiophène ou thionessal, par l'action du soufre sur le stilbène :

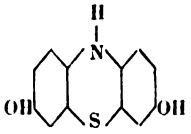


Il n'est pas impossible qu'un composé de ce genre, renfermant des groupes OH ou SH dans le radical phényle, soit un colorant; ces considérations nous rapprocheraient de la théorie du cachou de Laval dont il a été question plus haut.

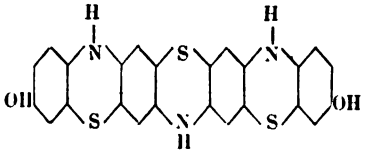
Les matières premières employées dans ce brevet français font également l'objet de deux brevets anglais (2) et de plusieurs brevets allemands de la même maison.

Vidal poursuivit ses recherches sur l'action du soufre et des sulfures alcalins, et les résultats qu'il obtint sont déposés dans un B. F. (3) du 3 juin 1896, certainement l'un des plus intéressants de cette classe.

Dans son travail classique sur le bleu méthylène, Bernthsen (4) a décrit une série de dérivés hydroxylés ou aminés de la thiodiphénylamine, entre autres la dioxythiodiphénylamine :

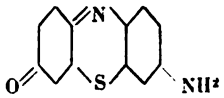


le leucodérivé du thionol; or Vidal indique dans le brevet en question que ce dérivé se trouve, comme sous-produit et produit intermédiaire, dans le colorant final résultant de l'action du soufre sur le para-aminophénol aussi bien que sur l'hydroquinone en présence de l'ammoniaque; dans le cas du *p*.-aminophénol, par exemple, la formation de la dioxythiazine doit avoir lieu avec dégagement d'ammoniaque, mais la réaction ne s'arrête pas là : l'ammoniaque mise en liberté produit, simultanément avec le soufre, la soudure de deux molécules de la dioxythiazine formée en premier lieu, et Vidal admet que la paradioxytétraphènetrithiazine ainsi formée :



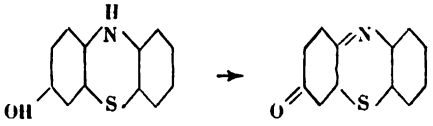
représente le produit principal du colorant formé; en appliquant la réaction de Lauth au para-aminophénol, Bernthsen avait obtenu comme produit principal la thionoline

(1) *Berichte*, **14**, p. 3311.
(2) E. P. 17738[98], et E. P. 22[17]95.
(3) B. F. Certificat d'add. au B. F. 231188. (Voir aussi E. P. 13093[96]. (*R. G. M. C.* 1897, p. 226.)
(4) *A. der Chemie*, **230**, p. 76 et suiv.



c'est-à-dire un composé résultant de la condensation de deux molécules de *p*.-aminophénol sans élimination d'ammoniaque; Vidal ayant opéré dans des conditions expérimentales toutes différentes, on pourrait s'expliquer la différence des produits formés, mais, quoi qu'il en soit, le dégagement d'ammoniaque dans la production du noir Vidal rend probable la formation d'une thiazine compliquée dont les radicaux phényles extrêmes ne renferment plus NH ou NH^2.

Les données de ce brevet Vidal ne sont pas rigoureusement scientifiques; néanmoins l'explication indiquée concorde avec les propriétés générales du noir Vidal : solubilité de leur dérivé dans les alcalis caustiques, stabilité et affinité en présence du sulfure de sodium de ce leucodérivé pour le coton, et enfin la transformation facile en produit insoluble, de couleur différente, par oxydation. Cette propriété de former une espèce de « cuve » en présence des réducteurs alcalins est partagée par des composés thiaziniques de constitution bien plus simple : Bernthsen indique (1) que, par l'action du soufre sur la *p*.-oxydiphénylamine, on obtient la *p*.-oxythiodiphénylamine caractérisée par la propriété de teindre la fibre en brun à la façon de l'indigo, par oxydation à l'air :



Le mécanisme général de la réaction du soufre sur le para-aminophénol a été appliqué par Vidal à la para-phénylène diamine, qui fournit un produit difficilement soluble dans les sulfures alcalins, et qui serait, par analogie, la paradiaminotétraphènetrithiazine; il a entrevu également la possibilité de préparer des produits à fonctions mixtes en passant par l'oxyaminothiodiphénylamine, le leucodérivé de la thionoline dont il a été question plus haut, et qui se forme dans la réaction du soufre sur un mélange à molécules égales de *p*.-phénylènediamine et de *p*.-aminophénol. Les propriétés tinctoriales de ces produits sont les mêmes que pour le noir Vidal; le coton non mordancé se teint, en présence du sulfure de sodium, en vert noirâtre dont la transformation en noir bleuâtre, par oxydation, a lieu bien plus facilement que pour le dioxydérivé; de plus, le caractère basique est plus prononcé. l'aminooxy se dissout dans les acides étendus.

Vidal indique également une modification originale de son premier brevet : dans la réaction du soufre et de l'ammoniaque sur l'hydroquinone, l'ammoniaque libre est remplacée par

(1) *A. der Chemie*, **230**, p. 183.

Digitized by Google

le phospham PNH^2 qui provoque la soudure de deux molécules avec formation intermédiaire de l'orthophosphate correspondant de paradioxydiphénylamine; par l'action du phospham sur un mélange de cette paradioxythiazine et d'hydroquinone, on obtiendrait une dioxytriphènethiazine, etc., mais ce sont pour le moment des spéculations purement théoriques comme on les trouve fréquemment dans les brevets. Il me suffit d'avoir indiqué le sens des réactions du soufre et des sulfures alcalins sur les paradérivés convenables du benzène, et il est certain que les considérations, théoriques pour la plupart, déposées dans ce brevet Vidal, ont servi de modèle à bien des brevets qui vont suivre.

Les revendications de ce vaste certificat d'addition du 3 juin 1896 se retrouvent plus ou moins complètement dans une série de brevets ultérieurs que je me contente de citer (1).

Après avoir étudié l'action du soufre et des sulfures alcalins sur les *méta*-dérivés du benzène (2) (dihydroxylés, amino-hydroxylés, di et triaminés), qui ne lui ont donné que des bruns ou des bruns noirs, Vidal, dans un certificat d'addition (3) au brevet principal 231188, se fit breveter la réaction du soufre, seul ou en présence du sulfure de sodium, sur les diaminophénols (naphtols) et les dinitro dérivés correspondants. L'introduction de nouveaux chromogènes dans la molécule était une innovation très heureuse; en effet, non seulement l'affinité pour le coton se trouvait augmentée, mais la transformation du leucodérivé contenu dans le bain de teinture, en noir stable, a lieu presque instantanément par oxydation à l'air ou avec des sels métalliques convenables.

A peu près à la même époque, — deux mois plus tard, — la *Manufacture lyonnaise* déposa un brevet (4) dans lequel elle prenait également le dinitrophénol comme matière première dans la préparation de colorants noirs genre Vidal, auquel vint s'ajouter la production d'un colorant sulfuré brun (5) par fusion du dinitrocrésol avec le soufre et un sulfure alcalin; nous retrouvons dans ce dernier exemple le changement de direction de la réaction, provoqué par la présence de CH^3 dans la molécule de la matière première.

Un perfectionnement fut apporté au B.F. 259509 de la même maison (brevet qui avait été devancé par le brevet Vidal correspondant) dans le but de paralyser l'action funeste des polysulfures en excès dans la teinture avec le colorant noir en question; le procédé consiste à ajouter un sulfite neutre à la fin de l'opération de la cuisson, ce qui a pour effet de transformer les polysulfures en thiosulfates avec formation simultanée de sulfure de sodium; il n'est pas impossible non plus que cette addition de sulfite à haute température soit encore capable de modifier les propriétés du colorant déjà formé.

On voit, d'après tout ce qui précède, que la plupart des dérivés du benzène et du naphtalène qui peuvent entrer en ligne de compte avaient été soumis à la réaction de Croissant et Bretonnière, et ce furent Read Holliday et Sons qui s'emparèrent des beaux restes dans un brevet anglais daté du 25 mai 1896 (1); on pourra juger de l'innovation technique d'après les revendications de ce brevet:

Fusion du soufre et des sulfures alcalins avec:

1° Les sulfoconjugués du benzène ou du naphtalène ou de leurs homologues:

2° Avec les dérivés sulfoconjugués nitrosés des oxybenzènes et naphtalènes et leurs homologues;

3° Avec les diaminonaphtalènes et leurs sulfoconjugués, ces matières premières pouvant être mélangées en proportions convenables avec: les phénols, ou naphtols, les nitrosophénols ou naphtols, les amino-aminooxy ou dioxyphénols, les aminonitrophénols, etc. Ce brevet permet naturellement de fabriquer toute une gamme de colorants depuis le brun jaunâtre jusqu'au noir bleuâtre.

Un brevet anglais d'Ashworth (2), plus récent, rentre d'une part dans les brevets Bayer (Voy. B. F. 253213 et E. P. 22417^{96}), d'autre part dans les brevets Vidal: action du soufre et des sulfures alcalins sur les acides nitro-amino ou nitro-amino-oxycarboxyliques, seuls, ou mélangés avec les phénols, nitro ou nitrosophénols, amino-phénols, etc.; même ce bon cachou de Laval y est pour sa part, car les composés cités en dernier lieu peuvent être remplacés par le sucre, le glucose, etc. L'emploi des jaunes d'alizarine comme matières premières, revendiqué dans ce même brevet, revient au mélange de l'acide aminosalicylique avec la paraphénylènediamine, etc.

On conçoit aisément que Vidal ait cherché à préparer sa matière première par excellence, le paraaminophénol, d'une façon aussi économique que possible, et, de fait, une demi-douzaine de brevets Vidal s'occupent de cette question. Un perfectionnement consiste à réduire le paranitrophénol, l'oxyazobenzène, le dinitrophénol par le sulfure de sodium, en présence d'un alcali caustique (3); la réduction, dans ces conditions,

(1) A. P. 601363 du 23 mars 1898 (26 févr. 1897).
D. R. P. 99039.
2e cert. d'add. du 27 février 1897 au B. F. 231188.
E. P. 5690^{97}.
B. F. 264510 du 27 février 1897, et A. P. 594107 du 23 novembre 1897. (Voir *R. G. M. C.* 1897, 251.)

(2) B. F. 258978 du 18 août 1896. (*R. G. M. C.* 1897, 221.)
E. P. 18489^{96}. (*R. G. M. C.* 1897, 96.)
E. P. 23312^{95}.

(3) Cert. d'add. du 22 juillet 1896, et E. P. 16449^{96}.
D. R. P. 98437.

(4) B. F. 259509 du 7 septembre 1896. (*R. G. M. C.* 1897, 22.)
E. P. 19831 du 8 septembre 1896. (*R. G. M. C.* 1897, 227.)

(5) B. F. 262602. (*R. G. M. C.* 1897, 260.)
E. P. 29828^{96}. (*R. G. M. C.* 1898, 38.)
A. P. 506559 (4 janv. 1898).

(1) E. P. 11370^{96} du 26 mai 1896. (*R. G. M. C.* 1897, 96.)

(2) E. P. 18762^{97} du 13 août 1897. (*R. G. M. C.* 1897, 396).

(3) B. F. 264511. (*R. G. M. C.* 1897, 229.) — E. P. 5697^{97}.

Digitized by Google

est plus nette, le produit résultant est plus pur, et de plus le mélange ainsi obtenu peut servir directement à la préparation des colorants. Les brevets plus récents (1) ont pour objet la réduction du nitrobenzène en solution sulfurique concentrée (66°B.) par le zinc, etc., en chauffant légèrement le mélange; dans le second de ces brevets, les métaux réducteurs purs sont remplacés par des métaux cuivrés, et il est applicable en général aux dérivés nitrés dont la position nitropara est libre.

Il est à remarquer que les travaux et brevets de Wohl et des Farbwerke Hoechst (réduction à froid du nitrobenzène en solution dans H^2SO^4 concentré, par la poudre de zinc) avaient déjà établi que dans cette réduction il se formait de la phénylhydroxylamine comme produit intermédiaire qui donne finalement du *p.* aminophénol par transposition intra-moléculaire.

Quant au dernier brevet de ce genre (2), qui consiste à chauffer, en solution sulfurique concentrée, un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide *p.*-sulfanilique, pour former du *p.*-aminophénol, il est permis de douter que ce procédé soit appelé à devenir industriel.

Nous avons vu que dans la réaction du soufre sur le *p.*-aminophénol, on obtient comme premiers produits de condensation des leuco-indophénols et -indamines, que le soufre convertit rapidement en dérivés de la thiodiphénylamine; il s'agit probablement de colorants de la série des indulines, dérivant de ces mêmes produits intermédiaires, dans les nombreux brevets Vidal concernant l'action du *p.*-aminophénol sans soufre sur l'acide sulfanilique, naphtionique ou de la paraphénylènediamine sur ces mêmes acides à haute température (3); ces colorants, quoique faibles, teignent le coton en bleu ou noir bleu en bain alcalin; ce sont certainement des réactions très compliquées dont la mise en pratique ne sera pas aussi simple que dans le cas du paraaminophénol et des sulfures alcalins, même en tenant compte des brevets suivants (4) qui transforment ces produits en colorants genre Vidal par fusion ultérieure avec le soufre et la soude caustique.

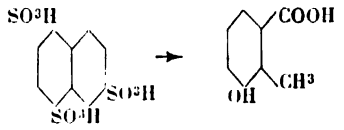
A partir de ce moment, les brevets Vidal deviennent de plus en plus rares et les nombreux brevets ultérieurs ont été déposés pour la plupart par les grandes usines chimiques d'Allemagne.

La *Compagnie parisienne* obtint des colorants sulfurés (1) brun à noir en partant des aminonaphtols sulfoconjugués, des dioxynaphtalènes sulfoconjuguées, ou de leurs dérivés nitrosés, ou azoïques. Ces matières premières, sont déjà mentionnées dans le B. F. 253213 (Bayer) et donnaient des produits semblables.

Il est surprenant de voir l'influence des conditions expérimentales et du choix des aminooxy ou dioxynaphtol-sulfoniques sur la nature du colorant obtenu; d'après les brevets Bayer (2) les **1. 8** aminonaphtols ou dioxynaphtalènes sulfoconjugués donnent, par fusion avec $Na^2S + S$, un mélange de deux colorants différents, un colorant bleu facilement soluble dans l'eau teignant le coton en nuances bleues à noir bleu très nourries et un colorant peu soluble teignant le coton en gris brun. D'après le second des brevets cités, la formation des colorants bruns sans valeur est réduite à un minimum si l'on a soin d'ajouter du chlorure de zinc au mélange des matières premières avant la cuisson.

Un fait non moins intéressant, c'est que les acides **1. 8** chloronaphtolsulfoniques et les colorants azoïques obtenus par copulation d'un diazoïque avec les acides **1. 8** aminonaphtolsulfoniques donnent, dans les mêmes conditions de travail, également des colorants bleus substantifs pour coton. Tous ces colorants sont solides aux alcalis et à la lumière, et remarquables par la vivacité de leur nuance bleu indigo.

La maison Kalle a préparé des colorants brun noir (3) par l'action des sulfures alcalins, à haute température, sur les acides polysulfoniques du naphtalène, dans lesquels au moins deux groupes SO^3H se trouvent en position *méta*; un brevet antérieur (1893) de Kalle avait pour objet l'observation intéressante que les alcalis caustiques transforment les acides ci-dessus, à une température supérieure à 150°, en acides *o.*-toluyliques hydroxylés:



La formation de colorants sulfurés bruns s'expliquerait facilement en admettant que les sulfures alcalins eussent la même propriété, car on serait ramené au cas d'un crésol carboxylé.

Jusqu'ici nous n'avons vu employer que le soufre, soit comme tel, soit à l'état de polysulfure dans la sulfuration des diverses matières premières; la Manufacture lyonnaise proposa (4) d'y substituer le chlorure de soufre; d'après ce brevet, il se forme, dans la réaction du

(1) B. F. 274728 du 5 février 1898.
B. F. 275862 du 12 mars 1898. (*R. G. M. C.* 1898, 397.)
(2) B. F. 275863. (*R. G. M. C.* 1898, 397.)
(3) B. F. 264867 du 10 mars 1897. (*R. G. M. C.* 1897, 231, 404.)
E. P. 669497.
A. P. 601364 du 29 mars 1898.
Cert. d'add. du 10 mars 1897 au B. F. 264867.
(4) B. F. 264900 et 1er cert. d'add. du 2 mars 1897 à ce brevet; 2e cert. d'add. du 11 mars 1897; 3e cert. d'add. du 11 mars 1897. (*R. G. M. C.* 1897, 415; 1898, 399.)
E. P. 591598. (*R. G. M. C.* 1899, 211.)
A. P. 601365 du 26 mars 1898 et A. P. 608355 du 2 août 1898.

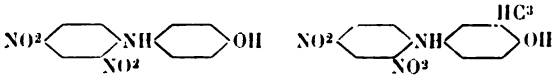
(1) B. F. 267361 du 28 mai 1897. (*R. G. M. C.* 1897, 404.)
E. P. 131097. (*R. G. M. C.* 1898, 328.)
(2) B. F. 269233 du 31 juillet 1893 et cert. d'add. du 10 décembre 1898. (*R. G. M. C.* 1899, 214.)
B. F. 283188. (*R. G. M. C.* 1899, 184.)
(3) D. R. P. 98439.
(4) B. F. 271388 du 16 octobre 1897. (*R. G. M. C.* 1898, 200.)

Digitized by Google

chlorure sur le *p.*-aminophénol, d'abord un produit intermédiaire incolore qui se transforme peu à peu, vers 190° à 200°, en colorant noir, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Ce produit solubilisé par NaOH teint ce coton, en bain alcalin, en noir bleu très nourri. Il est évident qu'il faut transformer le produit brut de la réaction en sel de soude avant de le livrer à la consommation.

C'est le premier cas de la production d'un colorant soufré en milieu quasi acide et nous verrons dans la suite que la soude caustique ou les sulfures alcalins ne sont pas un facteur essentiel dans la production des colorants de ce genre; il est peu vraisemblable aussi que la constitution chimique soit la même que celle du noir Vidal.

Dans les considérations théoriques sur la constitution probable du noir Vidal, nous avons vu que la première soudure qui a lieu dans la réaction est une soudure diphénylamine; on peut donc s'expliquer facilement le fait que la fusion d'une matière première qui renferme déjà cette soudure donne des rendements meilleurs et des produits plus purs; la *Manufacture lyonnaise* a été la première à tirer profit de cette modification dans ses brevets (1) qui emploient comme matière première l'oxydinitrodiphénylamine et l'oxyméthyldinitrodiphénylamine dont la constitution est la suivante :

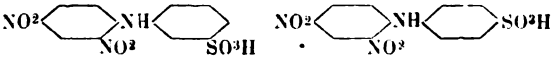


et dont le procédé de préparation est très simple aussi : action du dinitrochlorbenzène **1.2.4** sur le *p.*-aminophénol ou le *m.*-amino-*o.*-crésol. La diphénylamine est chauffée avec 5 fois son poids de sulfure de sodium cristallisé et 2 fois son poids de soufre, à 140° d'abord, puis vers la fin à 160-180°. Si l'idée d'employer un dérivé de la diphénylamine comme matière première fut excellente, le choix de ce composé fut encore plus heureux; nous avons vu plus haut qu'en remplaçant le *p.*-aminophénol par le dinitrophénol **1.2.4** ou le nitro-*p.*-aminophénol, on obtenait des colorants noirs qui se distinguent du noir Vidal pur par leur nuance directe qui n'est plus un vert foncé, mais un noir bleu très légèrement verdâtre, ce qui provient probablement de l'accumulation de groupes chromogènes dans la molécule du colorant; la préparation industrielle du *noir immédiat* est basée sur ces brevets et ce produit est l'un des colorants les plus importants dans la série des noirs à base de soufre. La résistance au lavage, à la lessive et à la lumière, sont très bonnes sans oxydation ultérieure sur la fibre, un avantage très important vis-à-vis des colorants genre Vidal dont la nuance ne vire au noir que par oxydation.

(1) B. F. 271909 et cert. d'add. du 4 novembre 1897. (*R. G. M. C.* 1898, 200.)

Je ne fais que citer un brevet Vidal (1) qui n'est en somme qu'un brevet complémentaire des brevets antérieurs : réaction du soufre et des sulfures alcalins sur les colorants mono ou diazoïques résultant de la copulation de 1 ou de 2 molécules d'un diazoïque avec la résorcine et les dioxynaphtalènes.

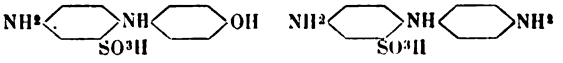
L'idée d'employer un dérivé de la diphénylamine se retrouve à chaque instant dans les brevets qui vont suivre : Dahl et Cie emploient également des produits de condensation du dinitrochlorbenzène avec les amines (2) :



dérivés des acides méta et parasulfaniliques : au point de vue théorique, il ne serait pas impossible que ce dernier composé donne un produit semblable au noir immédiat, mais la réaction n'est certainement pas aussi nette.

Un dérivé de diphénylamine, renfermant exclusivement des groupes nitro, a été proposé par la Compagnie parisienne dans la trinitrodiphénylamine obtenue, soit par nitration du produit de condensation du dinitrochlorbenzène sur l'aniline, soit directement par condensation du même chlordinitro avec la *p.*-phénylènediamine.

L'importance des diphénylamines substituées convenablement ayant été reconnue, on s'empressa naturellement d'en préparer de nouvelles en se servant toujours de la méthode générale fondée sur la mobilité du chlore dans les dérivés du benzène substitués en ortho et para par rapport au chlore, les substituants étant NO^2, SO^3H, COOH, c'est-à-dire de nature acide. Des matières premières, qui ont été proposées pour la fabrication des colorants sulfurés, et obtenues d'après ce procédé par la Compagnie parisienne, sont :



c'est-à-dire que l'on emploie les amino correspondants aux produits de condensation du *p.*-nitro-chlorbenzène-*o.*-sulfonique sur le *p.*-aminophénol et la *p.*-phénylènediamine (3); les propriétés des colorants correspondants se rapprochent plutôt de celles du noir Vidal que de celles du noir immédiat : avec la première de ces diphénylamines, on obtient des teintures directes vertes qui virent au bleu noir par oxydation sur la fibre. D'après un brevet ultérieur (4), cette même diphénylamine sulfonique est transformée en dioxy-aminodiphénylamine par les alcalis caustiques à 180°, une transformation qui pourrait aussi bien avoir lieu dans la réaction avec les sulfures alcalins.

(1) B. F. 272600 du 27 nov. 1897. (*R. G. M. C.* 1898, 334.)
E. P. 13797[98].
(2) D. R. P. 101862 du 12 mars 1898. (*R. G. M. C.* 1899, 204.)
D. R. P. 105058.
E. P. 13167[98] du 9 avril 1898. (*R. G. M. C.* 1899, 211.)
(3) B. F. 283414 du 25 nov. 1898. (*R. G. M. C.* 1899, 184, 401.)
(4) B. F. 288858 du 15 mai 1899. (*R. G. M. C.* 1899, 402.)

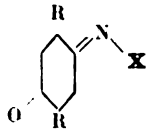
Digitized by Google

En tout cas, les positions relatives des chromogènes sont très favorables à la formation de colorants genre Vidal.

Les sulfoconjugués de l'oxydinitrodiphénylamine et de l'oxyméthyldinitrodiphénylamine citées plus haut, à propos du noir immédiat, forment l'objet de deux brevets (1) de l'*Aktiengesellschaft :* dans la préparation de la matière première, on remplace l'aminophénol ou crésol par leurs sulfoconjugués ; la même maison a substitué l'acide *p.*-amino-salicylique à l'aminophénol (2), dans la condensation avec le dinitro-chlorbenzène ; tous ces produits donnent par fusion avec $Na^2S + S$ des colorants noirs, dont la nuance est très nourrie.

La transformation facile des paraoxy ou para-amino dérivés de la diphénylamine en indophénols ou indamines par oxydation, ou, inversement, la réduction de ces derniers produits en diphénylamines sont des propriétés qu'on ne tarda pas à utiliser également dans la fabrication des matières colorantes sulfurées, les indophénols et les indamines étant généralement facilement accessibles.

La *Soc. p. l'ind. chim.* (3) prend comme matières premières les indophénols de la formule générale.



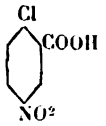
R désignant de l'hydrogène, des groupes carboxyliques ou méthyliques, et X le radical d'un dérivé du phénol, d'aniline, d'α-naphtol, d'aminophénols ou d'aminonaphtols ; par l'action du soufre et des sulfures alcalins, ces indophénols se transforment en colorants bleu à noir bleuâtre qui sont évidemment congénères des produits résultant des diphénylamines correspondantes.

Du reste, l'indamine est déjà mentionnée comme matière première dans le 1er D. R. P. 84632 de Vidal.

La *Soc. anon. de Saint-Denis* (4) et la *Compagnie parisienne* (5) ont pris des brevets très peu différents de ce premier brevet sur les indophénols ou indamines.

La modification déjà mentionnée consistant à employer des mélanges du *p.*-aminophénol et de composés les plus divers pour préparer des colorants sulfurés teignant le coton en noir soit directement, soit par oxydation sur la fibre, reparaît de nouveau dans un brevet de la Soc. anon. de Saint-Denis (6) et dans celui de Geigy et Cie (7) ; ce dernier surtout se distingue par l'énumération d'un nombre considérable de composés qui seraient particulièrement aptes à être mélangés avec le paraaminophénol ou les deux paraaminocrésols. Vidal (1) propose un peu plus tard un mélange de *p.*-aminophénol ou de paraphénylène diamine avec les diaminophénols ou crésols, dans le but d'obtenir des colorants noirs directs ne nécessitant plus une oxydation ultérieure sur la fibre.

Un complément aux diphénylamines substituées obtenues par condensation de l'acide nitrochlorbenzoïque



avec le *p.*-aminophénol, ou du dinitrochlortoluène (CH^3, Cl, NO^2, NO^2 : **1. 2. 3. 5.**), avec l'acide *p.*-aminosalicylique, et enfin du dinitrochlorbenzène sur les acides aminocrésotiniques, se trouve dans les brevets de la maison Kalle (2) ; le produit : dinitrochlorbenzène + acide *p.*-aminosalicylique du B. F. 284170 (Aktiengesellschaft) y figure de nouveau.

Dans le B. F. 267361 (*Compagnie parisienne*), il est question de colorants brun à noir, résultant entre autres de la réaction du soufre et du sulfure de sodium sur les dérivés nitrosés des dioxynaphtalène sulfoniques ou des colorants azoïques correspondants ; de même que Bayer (B. F. 269233, etc.) avait déjà réussi à transformer ces dioxynaphtalènesulfoniques non substitués en colorants bleus, cette même maison arriva à des colorants sulfurés violets (3) — la première et seule observation concernant la possibilité de produire des colorants de ce genre — en soumettant les matières premières citées au commencement à l'action de $Na^2S + S$, surtout en présence du chlorure de zinc qui diminue la formation simultanée d'un colorant gris brun sans valeur.

Le brevet suivant de l'Aktiengesellschaft (4), très intéressant, nous fait voir que les colorants sulfurés ne sont pas des composés assez indifférents au point de vue chimique, comme on pourrait le croire d'après les propriétés générales ; par exemple, les colorants noirs dérivés de l'oxydiphénylamine dinitrée (noir immédiat, et colorants de l'Aktiengesellschaft dans le B. F. 283559 et B. F. 284170), chauffés avec de l'alcool pendant quelques heures et à pression ordinaire, se transforment, sans changer d'aspect, en colorants teignant le coton directement en bleu très semblable à la nuance que l'on obtient en oxydant sur la fibre, avec l'eau oxygénée, les colorants non transformés.

(*La suite au prochain numéro.*)

(1) B. F. 283559 du 30 nov. 1898. (*R. G. M. C.* 1899, 184, 298.) B. F. 287514. (*R. G. M. C.* 1899, 340.)
(2) B. F. 284170 du 19 déc. 1898. (*R. G. M. C.* 1899, 214.)
(3) B. F. 284387 du 26 déc. 1898. (*R. G. M. C.* 1899, 214.)
(4) B. F. 287518 du 4 avril 1899. (*R. G. M. C.* 1899, 340.)
(5) B. F. 288776 du 12 mai 1899. (*R. G. M. C.* 1899, 402.)
(6) B. F. 286603 du 16 févr. 1899. (*R. G. M. C.* 1899, 298.)
(7) B. F. 286571 du 6 mars 1899. (*R. G. M. C.* 1899, 299.)

(1) B. F. 288476 du 3 mai 1899. (*R. G. M. C.* 1899, 401.)
(2) B. F. 286813 du 14 mars 1899. (*R. G. M. C.* 1899, 339, 340.)
(3) B. F. 287682 du 10 avril 1899. (*R. G. M. C.* 1899, 401.)
(4) B. F. 287678 du 10 avril 1899. (*R. G. M. C.* 1899, 340.)

Digitized by Google

LA QUESTION DU MERCERISAGE

(*Suite et fin.*)

RAPPORT DANS UN PROCÈS DE BREVET DE LA MAISON J.-P. BEMBERG CONTRE L'« ACTIENGESELLSCHAFT FÜR TEXTILINDUSTRIE », CI-DEVANT DOLLFUS, MIEG ET Cie, A MULHOUSE (1)

Par le Dr SPRINGER.

II. — Je vais essayer, dans ce qui va suivre, d'expliquer succinctement le rapport de la notification du 3 septembre 1895 et du 23 février 1898.

a. — Le brevet principal 85564, annulé dans l'intervalle, se réserve de merceriser comme suit le coton ou autres textiles : le coton est soumis, *à l'état fortement tendu*, à l'action de solutions alcalines ou d'acides et rincé — cette tension maintenue — afin d'*éviter le rétrécissement* des fibres. Il y a par conséquent forte tension des fibres aussi bien lors du traitement avec des acides ou des bases que pendant le rinçage, c'est-à-dire *dans les deux phases* du procédé.

La notification d'une addition suivant de près le brevet principal dit ensuite textuellement : « Ainsi qu'il a été démontré, on peut aussi rendre inoffensif le rétrécissement des fibres, lors du traitement avec des acides sur des bases, en traitant les fibres végétales *sans tension* avec les réactifs indiqués et en *allongeant* les fibres ainsi rétrécies à *leurs dimensions primitives*, pendant qu'elles sont encore imprégnées du bain préparateur. Le rinçage doit se faire avec tension comme pour le brevet principal. » C'est ainsi qu'est conçu l'objet du brevet sollicité jadis comme brevet additionnel. L'énoncé est catégorique et clair. Contrairement au brevet principal 85564, les *deux phases* du traitement : passage en acides ou bases, d'une part, rinçage d'autre part, se font *différemment*.

Dans le brevet principal, il y avait tension de la fibre pour les deux phases. Dans le brevet additionnel, le rétrécissement des fibres ne doit pas être évité pour la première phase : traitement avec les réactifs indiqués ; les fibres restent ici sans tension. Ce n'est qu'après que vient un allongement des fibres aux dimensions primitives, pendant la durée du rinçage, afin de rendre de nouveau inoffensif leur rétrécissement. *Ainsi que le brevet principal, la première notification d'un brevet additionnel de septembre 1895 a aussi pour but de rendre inoffensif le rétrécissement des fibres.* Les moyens concourant à ce même but diffèrent peu dans la notification de septembre 1895 de ceux indiqués dans le brevet principal, et justifient, au point de vue du solliciteur, la demande d'un brevet additionnel. Le § 7, 2e alinéa, de la loi sur les brevets est ainsi conçu :

« Si une invention se propose de changer ou de développer d'une façon quelconque une autre invention protégée par un brevet, au profit du solliciteur, celui-ci peut revendiquer la délivrance d'un brevet additionnel. »

La notification de brevet de septembre 1895 a été également connue et expliquée publiquement d'une façon nette et précise dans le texte indiqué (Voy. II).

b. — Mais semblable brevet n'a jamais été accordé à la demanderesse. Le brevet 97664, qu'elle a reçu en été 1898, redonne plutôt uniquement la notification de brevet qui a été présentée en *février 1898* et qui, ni dans son objet, ni dans sa description, ne concorde en aucune manière avec la notification de septembre 1895. Cette nouvelle notification s'étend longuement sur ce fait, qu'en employant *une force extensive beaucoup plus grande* qu'il n'était d'usage jusqu'ici, le coton mercerisé, par suite du changement de sa structure, reçoit un *éclat soyeux* durable. L'objet du brevet de la nouvelle notification dit donc :

« Que le coton imprégné de soude caustique est soumis à une *force extensive beaucoup plus grande* que jusqu'ici.... de sorte qu'aussi du *coton à longues fibres et filé fortement* peut être *allongé* à sa longueur primitive et *au delà*, et que la fibre reçoit par le mercerisage avec tension, *par suite du changement de sa structure, un éclat soyeux durable.* »

Je laisserai de côté les communications qui m'ont été faites au point de vue technique, à savoir que l'obtention de l'éclat soyeux n'était pas une nouveauté, que celui-ci se produit, non seulement par une force extensive beaucoup plus grande que jusqu'alors, mais aussi lorsqu'on mercerise d'après l'ancien brevet 85564 (qui à son tour n'était pas nouveau) ; mais je comparerai les deux notifications de septembre 1895 et de février 1898 uniquement d'après leur énoncé, en examinant ce qu'elles ont de nouveau et de particulier et ce qu'elles établissent. C'est là chose indispensable pour pouvoir juger leurs points de conformité ou de diversité en tenant compte de leur caractère de notification d'inventions. Le but de la notification de février 1898 est l'obtention de l'éclat soyeux. C'est là « l'effet voulu », comme il est dit dans la plainte. Par contre, le but que se proposait la notification de septembre 1895 était : de rendre inoffensif le rétrécissement des fibres d'une façon différente du brevet principal 85564. Les buts, ou, autrement dit, les thèmes des inventions décrites dans les deux notifications, sont par conséquent différents.

En ce qui concerne l'obtention de l'éclat soyeux, dont il est parlé d'une façon si détaillée dans le brevet accordé et la notification concordante de février 1898, il n'y est pas seulement fait allusion dans la notification de septembre 1895.

Mais les moyens aussi, par lesquels ces deux buts doivent être atteints, ne sont pas les mêmes dans les deux notifications de septembre 1895 et de février 1898. Dans la première, il n'est question que de l'allongement aux dimensions primitives de la conservation desquelles il s'agissait aussi dans le brevet principal 85564 (brevet p. 1, al. 2, lignes 1 à 7 ; p. 2, al. 1, lignes 12 et 13). Dans la notification de février 1898, il est fait mention, comme caractéristique principale, d'une *force extensive beaucoup plus forte* qui doit être assez développée pour qu'aussi du coton à longues fibres et fortement filé puisse être allongé à sa longueur primitive *et*

(1) *Farber Zeitung*, 1899, nos 17 et 18.

Digitized by Google

au delà. La description, toute nouvelle, longue d'une page, de février 1898, commente l'action de la force extensive beaucoup plus grande par des indications détaillées sur la nature du coton et de ses couches fibreuses, et explique l'obtention de l'éclat soyeux par l'augmentation de la force extensive vis-à-vis d'autrefois. Les deux notifications ne sont donc en aucune façon identiques et différentes seulement dans leur rédaction; bien plus, leurs revendications portent sur deux inventions tout à fait différentes.

1° La plus ancienne : sur le rétrécissement des fibres rendu inoffensif par une modification du brevet 85564 (traitement différent du coton dans les deux phases du procédé, comme caractéristique).

2° La plus récente : sur l'obtention de l'éclat soyeux par l'emploi de force extensive beaucoup plus grande qu'il n'était d'usage autrefois (la dissemblance du traitement du coton dans les deux phases disparait comme point caractéristique).

Il est en effet difficile à comprendre que le Patentamt, contrairement à la définition légale donnée au § 20, 3e al., de la loi sur les brevets, ait pu autoriser ce changement de notification dans le même procédé après la décision concernant la publication (Voy. Rhenius, *Zeitschrift für gewerbe Rechtsschutz*, 1893, p. 217). Ceci ne touche pas cependant la question actuellement à résoudre, car il n'y a pas à rechercher ici si le brevet a été accordé légalement, mais à quelle époque a été notifiée au Patentamt cette invention qui se trouve maintenant protégée par le brevet 97 664. Mais ledit brevet 97 664 ne protège pas ce qui a été notifié en septembre 1895, mais au contraire ce qui forme l'énoncé de la nouvelle notification de février 1898, avec laquelle il concorde mot pour mot. L'époque de la notification de l'invention protégée par le brevet 97 664 tombe donc seulement en février 1898. Si par conséquent il devait être démontré, en ce qui concerne ce procédé que vous avez utilisé en septembre 1897, qu'il est en conflit technologiquement avec celui qui forme à présent l'objet du brevet 97 664, le corps de délit du § 5 de la loi sur les brevets serait à votre avantage et l'action du brevet 97 664 ne surviendrait pas contre vous, parce que vous l'aviez déjà utilisé avant la notification de février 1898. Votre procédé est donc celui du brevet Kleinewefers n° 102 672, qui a été présenté au Patentamt le 25 octobre 1896. Par les mêmes motifs qui viennent d'être expliqués en ce qui concerne le droit d'usage anticipé, il s'ensuit que le brevet Kleinewefers est présenté plus tôt que le brevet 97 664, notamment environ un an et quatre mois avant la notification de février 1898. Il s'ensuit aussi que le détenteur du brevet 97 664, en supposant un conflit, ne peut contester l'exploitation du brevet Kleinewefers n° 102672, comme de celui notifié auparavant, car il est le demandeur (Anmelder : celui qui notifie) ultérieur. (Cfr. § 4, § 3, Al. 1, P. G.).

3° Conséquemment, il n'y a même pas lieu d'envisager les hypothèses procédurières pour la preuve technique, à savoir si votre travail effectué d'après Kleinewefers implique une utilisation du brevet 97664 présenté plus tard. Cette preuve serait principalement de nature technique, mais exigerait cependant l'observation de règles juridiques importantes. Il n'est pas question dans le brevet Kleinewefers de l'obtention de l'éclat soyeux. La partie adverse dit toutefois, apparemment avec raison, que le mercerisage fait d'après le procédé de Kleinewefers a pour conséquence nécessaire de donner au coton l'éclat soyeux. Il ne s'ensuit pas cependant encore que le moyen essentiel du brevet 97 664 doit être aussi employé pour obtenir cet éclat soyeux, notamment l'emploi d'une façon extensive beaucoup plus prononcée qu'autrefois. Ceci semble même très invraisemblable, car d'après le brevet Kleinewefers les écheveaux de coton sont placés tels quels sur le tambour d'un appareil centrifuge. La lessive qui doit être employée pénètre le coton au moyen de la force centrifuge lorsque l'appareil est en mouvement, et le coton est ensuite essoré à sec, opération qui peut être suivie d'un rinçage des écheveaux tels quels dans de l'eau (Voy. brevet 102 672). D'après l'énoncé du brevet, on doit éviter de donner au fil une tension mécanique pour empêcher un déchirement de celui-ci. On ne peut pas, comme le tente la plainte, rendre cette démonstration indispensable, en s'accaparant de la présomption du § 35, al. 2, d'après laquelle, lorsqu'il s'agit d'un procédé breveté pour l'obtention d'une *nouvelle matière*, celle-ci, jusqu'à preuve du contraire, est considérée de même condition, comme ayant été obtenue d'après le procédé breveté. Car, d'une part, l'indication exacte du procédé d'après lequel vous travaillez est donnée et en même temps la preuve que et comment on travaille autrement que d'après le brevet 97 664. D'autre part, il ne s'agit pas, dans le brevet 97 664, d'une invention qui a pour but le procédé de préparation d'une *nouvelle matière*, mais d'un procédé de traitement d'une matière connue qui ne se désigne lui-même dans l'objet du brevet que comme une modification d'autres procédés analogues connus. La présomption du § 35, al. 2, n'a donc pas sa place ici. Il faudrait par conséquent que la partie adverse commençât par démontrer, venant du procédé, sur quels points le procédé du brevet 102 672 concorde avec le procédé du brevet additionnel 97 664. Je n'ai trouvé dans la plainte qui m'a été présentée aucune tentative de démonstration semblable.

Mais, quelle que soit l'issue de cette *instruction technique*, mon avis, basé sur les *considérations de droit* présentées plus haut, est que les poursuites intentées ici ne sont pas justifiées.

30 octobre 1899.

L'INDIGO ARTIFICIEL ET L'INDIGO NATUREL. — UNE INDUSTRIE MENACÉE

Le *Times* du 25 octobre reproduit la lettre suivante en réponse à celle publiée dans notre dernier numéro.

Au directeur du Times.

Monsieur,

L'article publié dans votre édition du 4 octobre sur le sujet ci-dessus a attiré mon attention, ainsi que celui de MM. Mewburn et Ellis dans votre numéro du 7 courant. Ces messieurs y donnent des détails et des rapports comparatifs qui demandent à être quelque peu rectifiés.

L'industrie de l'indigo dans l'Inde a occupé jusqu'à ces quelques dernières années une situation presque anormale, dans ce siècle de progrès et d'inventions scientifiques. La culture et la fabrication

Digitized by Google

sont restées pratiquement les mêmes qu'elles étaient à la fin du siècle dernier.

En résumé, cette industrie a rapporté jusqu'à cette récente concurrence d'un produit artificiel, et les planteurs (colons) ainsi que les agents étaient satisfaits de laisser les choses au *statu quo*. Il y a eu des chimistes d'un esprit plié aux inventions qui se sont occupés ces dernières années de la fabrication de l'indigo et qui se sont efforcés de la perfectionner et d'augmenter le rendement de la matière tinctoriale de la matière première. Mais l'encouragement qu'ils ont reçu a été bien restreint et confiné à quelques planteurs individuels. L'industrie en général, ainsi que les maisons financières et le commerce d'achat, découragèrent toutes les méthodes perfectionnées de production et les procédés nécessitant l'emploi de produits chimiques, et l'indigo reconnu pour avoir été fabriqué par de telles méthodes était préjudicié aux ventes, sinon tout à fait boycotté, de sorte que les planteurs entreprenants perdirent courage et abandonnèrent tous les perfectionnements de fabrication, même ceux de mérites notoires.

Le commerce d'achat s'était également reposé, jusqu'à ces temps derniers, sur des bases d'achat on ne peut plus primitives et datant également du siècle dernier; les évaluations étaient et sont encore faites par la comparaison des échantillons types de certaines valeurs imaginées, et le commerce d'achat suspectait dès lors toute modification dans les méthodes de fabrication qui pouvait produire un article également de bonne apparence, mais peut-être de moindre valeur tinctoriale.

Tout ceci est en train de changer rapidement. L'industrie de l'indigo est en train de mûrir, et est mieux préparée maintenant qu'elle ne l'était il y a quelques années pour bénéficier des progrès scientifiques de notre siècle.

Le commerce d'achat abandonne de plus en plus la façon d'acheter par comparaison avec des échantillons types, et opère sur une grande échelle au moyen d'analyses, payant un tant par unité d'indigotine, ce qui varie légèrement selon les conditions mécaniques de la pâte.

Les planteurs d'indigo se sont alliés en face de cette concurrence menaçante, emploient maintenant des chimistes distingués, et prennent des mesures pratiques pour améliorer leurs méthodes de culture et de fabrication.

Les maisons financières se rendent compte de la gravité de la situation, et prennent le devant pour aider leurs commettants à entrer dans la seule voie qui peut leur être utile, soit d'établir des manufactures d'expérimentation où les perfectionnements dans la fabrique et la culture peuvent être élaborés et mis à l'épreuve.

On ne connait pas généralement que dans la plante il n'y a environ qu'un tiers du produit tinctorial qui soit obtenu par les méthodes ordinaires de fabrication et que, de plus, sur ce tiers il faut encore retrancher une perte évaluée à environ 20 %.

Il y a par conséquent une très grande marge pour le perfectionnement dans l'industrie seule, en outre des progrès qui peuvent être faits par des méthodes perfectionnées de culture et de drainage et par l'emploi d'une graine nouvelle et choisie.

Le côté chimique de la fabrication de l'indigo est encore quelque peu obscur; le produit tinctorial dans la plante n'est pas présent dans un état facile à l'extraction, comme la théine dans les feuilles du thé, mais doit être développé de certains produits basiques, ce qui s'obtient le mieux par une fermentation prolongée de la plante, l'intermédiaire étant alors la vie microscopique. Ceci a rendu difficiles les améliorations dans la fabrication, car ils sont rares les chimistes versés et connaissant parfaitement les conditions de la vie végétale, ainsi que celle des petits animaux microscopiques, et qui de plus possèdent la persévérance nécessaire, le pouvoir et le don inventifs nécessaires, pour imaginer des expériences, pour les exécuter et pour interpréter correctement les résultats. Mais on trouvera de semblables chimistes sans doute, et les bienfaits que cette industrie retirera de leurs travaux seront plus importants et s'étendront plus loin que le plus sanguin des planteurs même l'espère en ce moment? L'une des principales agences ou équipes monte déjà une de ses fabriques à Behar pour essayer, la saison prochaine, un nouveau procédé par lequel on obtiendra deux fois plus de produit tinctorial, et, à mon avis, les perfectionnements ne s'arrêteront pas à ceci.

C'est pourquoi MM. Mewburn et Ellis ont tort de penser que le coût de fabrication de l'indigo dans l'Inde ne baissera pas dans la même proportion qu'ils s'attendent à voir diminuer celui de l'indigo artificiel. Le coût diminuera au contraire de telle façon qu'il permettra à l'industrie de l'indigo naturel de faire face avec succès à la concurrence, et d'en sortir victorieux.

Votre tout dévoué, etc.

Eugène C. Schrottky.

Wiesbaden, octobre 1899.

* * *

Chacun peut avoir son opinion sur la question, mais il faut avant tout attendre les résultats de la pratique. Il est incontestable que la culture et l'extraction de l'indigo peuvent être largement perfectionnées, et j'ai toujours pensé qu'étant données les conditions du problème, la lutte entre le produit naturel et le produit artificiel sera probablement beaucoup plus longue que l'ancienne entre la garance et l'alizarine.

Toutefois, il importe de remarquer qu'une des causes du succès de l'indigo artificiel est sa pureté qui met entre les mains des teinturiers un produit toujours le même, alors qu'il existe de si grandes différences entre les diverses qualités d'indigo du commerce. Il faudra donc que les négociants en indigo s'occupent de ce côté de la question et raffinent leur indigo pour ne livrer que de l'indigotine. Mais ce raffinage n'ira pas sans dépenses, d'où augmentation du prix de revient.

Enfin, une autre considération importante, c'est l'influence de la température sur la récolte de l'indigo. On lira précisément plus loin (page 442) que la récolte de l'indigo sera d'environ 80 % inférieure à la moyenne par suite des pluies. Voilà qui fera l'affaire de l'indigo artificiel, du moins provisoirement. Donc, attendons pour porter un jugement définitif sur la disparition prochaine ou lointaine de l'indigo naturel.

L. L.

Digitized by Google

LIVRES ET PROCÉDÉS DE TEINTURE

Par M. O. PIEQUET.

DES BLEUS SUR COTON

La teinture du coton et du lin en bleu remonte à la plus haute antiquité, ainsi qu'on peut le prouver d'une façon matérielle par l'examen de certaines bandelettes enveloppant les momies égyptiennes. Le colorant employé était l'indigo. Nous manquons de renseignements sur les procédés de teinture en usage à l'époque des Pharaons ; on a supposé, sans pouvoir s'appuyer d'ailleurs sur aucun document précis, qu'ils enduisaient le tissu du suc de plantes indigofères, et produisaient ainsi l'indigo dans la fibre, au lieu de l'extraire d'abord et de l'appliquer ensuite, comme on l'a fait depuis et comme on le fait encore aujourd'hui.

L'indigo a toujours été, et sera peut-être encore longtemps, la base du bleu bon teint sur coton, aussi bien que sur laine; les procédés d'application n'ont pas varié sensiblement jusque vers une époque peu éloignée de la nôtre; ces procédés sont encore maintenant employés concurremment avec les nouveaux.

Hellot (p. 155) donne la description de la « cuve d'Inde à froid sans urine » telle qu'on la pratiquait dès la fin du XVIIe siècle ; cette description donne quelques détails anecdotiques assez curieux. On verra combien peu de modifications ont été apportées depuis cette époque à ce procédé.

« On est dans l'usage à Rouen, et dans quelques autres villes du royaume, de teindre dans une cuve d'Inde à froid, différente de la cuve à l'urine, et qui est encore plus commode en ce qu'elle vient plus promptement, et qu'elle n'a aucune mauvaise odeur. Voici de quelle manière on la prépare :

« On fait dissoudre dans un pot de terre vernissé trois livres d'indigo bien pulvérisé, dans trois chopines d'eau forte des savonniers. Cette eau est une forte lessive de soude et de chaux vive. Je me suis servi de dissolution de potasse, et j'ai très bien réussi. La dissolution de l'indigo est environ vingt-quatre heures à se faire, et l'on reconnaît qu'elle est faite, en ce que l'indigo reste suspendu dans la liqueur, ce qui l'épaissit, et lui donne une consistance d'extrait. On met en même temps dans un autre vaisseau trois livres de chaux éteinte et tamisée, avec six pintes d'eau; on fait bouillir le tout pendant un quart d'heure, et, après l'avoir laissé reposer, on verse par inclination ce qu'il y a de clair. On fait ensuite dissoudre, dans cette eau de chaux, trois livres de couperose verte (sulfate de fer) et on laisse reposer le tout jusqu'au lendemain.

« On met alors trois cents pintes d'eau dans un grand tonneau de sapin (tout autre bois que le sapin ne conviendrait pas, parce qu'il noircirait et ternirait la teinture, particulièrement s'il était de chêne); on y jette les deux dissolutions qu'on avait préparées la veille ; on pallie bien la cuve et on la laisse reposer. Je l'ai vue quelquefois venir en couleur deux heures après ; mais cela ne manque pas d'arriver au plus tard le lendemain. Elle fait beaucoup de fleurée, et le bain prend une belle couleur verte, mais un peu plus jaunâtre que le vert de la cuve ordinaire.

« Lorsque cette cuve commence à s'user, on la ranime sans y mettre de nouvel indigo, en y faisant un petit brevet, composé de deux livres de couperose verte dissoute dans une suffisante quantité d'eau de chaux. Mais lorsque l'indigo a usé toute sa couleur, on la recharge en y en mettant de nouveau, dissous dans une lessive telle que je viens de la décrire. On juge aisément que pour une plus grande ou une moindre quantité d'indigo, il ne faut qu'augmenter ou diminuer la quantité des autres ingrédients.

« Quelques teinturiers ajoutent dans cette cuve un peu d'eau de ferraille. C'est un mélange d'eau et de vinaigre, dans lequel on a fait rouiller de vieux clous ou d'autres morceaux de fer. Ils prétendent que cela rend encore la couleur plus solide ; mais j'ai éprouvé que sans cela elle l'est suffisamment, et autant que tous les autres bleus dont j'ai donné ci-devant la préparation.

« La première fois que j'exécutai cette dernière cuve, je la fis sur une recette qui avait été envoyée de Rouen. L'eau-forte de la lessive des savonniers y était désignée simplement sous le nom *d'eau-forte* ; je soupçonnai qu'il y avait erreur ou malice : cependant, comme en matière de faits il n'est pas toujours raisonnable de nier avant que d'avoir vérifié, j'essayai l'eau-forte ordinaire, et voici ce qui en arriva :

« Je pilai bien une demi-livre d'indigo, et je l'abreuvai d'un demi-septier d'eau-forte commune, faite avec le vitriol et le salpêtre : il s'y fit une fermentation. Je les laissai ainsi pendant vingt-quatre heures; et ayant dissous, comme dans l'opération précédente, une livre de couperose, qui était la proportion convenable, dans de l'eau de chaux, je versai ces deux mélanges l'un après l'autre dans un tonneau qui contenait environ soixante-dix pintes d'eau de rivière. Je palliai bien le tout, mais il ne parut rien le lendemain. Je continuai encore deux jours à la pallier trois fois le jour, et je la laissai deux autres jours sans y toucher, croyant qu'elle était absolument manquée. Au bout de ces quatre jours, le bain prit une couleur rousse, mais plus claire que celle des cuves de pastel. Je la palliai une seule fois, et la laissai six jours

Digitized by Google

sans rien faire : elle avait un peu de fleurée, mais très pâle ; au bout des six jours, la surface du bain était brune, mais le dessous était d'un vert brun. Je la palliai alors, et il me parut que le fond du bain avait encore une couleur roussâtre ; mais la fleurée qui s'élevait était d'une bonne couleur, ce qui me fit espérer qu'elle se rétablirait, et qu'on y pourrait travailler le lendemain.

« J'y passai du coton au bout de seize heures; il prit couleur, mais très faiblement, et je fus obligé de l'y laisser plusieurs heures pour avoir un bleu d'une nuance suffisamment foncée. Ce bleu soutint assez bien l'action de l'air et du soleil pendant douze jours d'été : mais je fis jeter cette cuve, parce qu'elle ne pouvait être d'usage, à cause de la lenteur avec laquelle elle faisait son effet. On aurait certainement pu la raccommoder avec de la chaux ou avec quelque autre alcali, salin ou terreux, qui aurait absorbé l'acide de l'eau-forte, mais cela n'en valait pas la peine. D'ailleurs, sur la lettre que j'avais fait écrire à celui qui avait envoyé la recette de Rouen, il vint des éclaircissements sur l'espèce d'eau-forte qu'il fallait employer, et il se trouva que c'était celle des savonniers, qui, bien loin d'être acide comme l'eau-forte ordinaire, est un alcali des plus caustiques. En effet, en employant cette lessive alcaline, l'opération me réussit dès la première fois, et depuis je n'en ai manqué aucune. »

Suivant son habitude, Hellot expérimentait tout au long les procédés qui lui venaient d'un peu partout, et cette aventure de l'emploi d'acide nitrique au lieu de lessive alcaline montre combien peu on se rendait compte des réactions bien simples qui se produisent dans la cuve à indigo. Quant à faire ensuite un essai en supprimant l'acide et l'alcali, Hellot n'y avait même pas songé. C'est d'ailleurs là toute la différence entre sa cuve et la cuve à la couperose actuellement employée.

Comme il doit toujours y avoir dans la cuve un excès de matières réductrices, pour compenser l'oxydation permanente de la surface, les proportions relatives d'indigo, de chaux et de sulfate de fer n'ont rien de rigoureusement limité, et il est rare de les trouver absolument égales chez des teinturiers différents.

Voici deux formules pour cuves de 7 à 800 litres environ, pouvant servir aussi pour cuves de 1 000 à 1 200 litres.

I. 4 k. 500 indigo,
4 k. 500 chaux vive,
7 k. 500 sulfate ferreux.

II. 4 k. 500 indigo,
15 k. chaux vive,
9 k. sulfate ferreux.

Comme on le voit, les proportions de chaux et de sulfate peuvent varier du simple au double. La différence s'explique en ce que la formule I sert dans les teintureries où on possède des jeux nombreux de cuves, tandis que la formule II convient aux ateliers qui ont un petit nombre de cuves, et ont besoin d'avoir un bain qui se dépose rapidement après le palliage; c'est en effet ce qui se produit lorsque l'on augmente la proportion relative de matières réductrices.

La cuve à la couperose est encore employée presque exclusivement dans la teinture du coton ; peu de teinturiers emploient la cuve à l'hydrosulfite, surtout en usage dans la teinture de la laine. Pour les petits bleus, on emploie la cuve au zinc, même dans les ateliers où fonctionnent les cuves au sulfate de fer.

Les proportions généralement suivies pour la cuve au zinc sont :

3 k. indigo,
3 k. 500 poudre de zinc,
8 k. chaux vive.

La cuve à l'*extrait de raves*, assez en faveur il y a quelques années, surtout en Allemagne, n'a pas pris l'extension qu'espéraient les inventeurs. On se servait de raves bouillies sous une pression de deux ou trois atmosphères ; 1 kilogramme d'extrait de raves devait suffire pour dissoudre 4 kilogrammes d'indigo.

La *cuve aux microbes*, de M. L. Benoist (1), est une cuve à fermentation perfectionnée, servant indifféremment pour le coton, la laine ou la soie. Le principe de cette cuve consiste dans l'isolement du microbe réducteur de l'indigo, et à le mettre dans les conditions voulues pour lui permettre de « se multiplier sans gêne et plantureusement », pour employer l'expression de l'inventeur.

Le *desmobacterium* réducteur s'obtient en abandonnant sous l'eau, à 44°, des tranches de pommes de terre. Lorsqu'elles sont désagrégées, on sépare le liquide surnageant de la fécule qui reste au fond. C'est dans ce liquide que se trouve, parmi d'autres, le microbe ou vibrion producteur d'hydrogène. Comme ce microbe résiste assez longtemps à une température de 100°, qui détruit la plupart de ceux qui l'accompagnent, on le soumet à une ébullition de vingt minutes, après addition de glucose, de dextrine, de tartrate d'ammoniaque et de carbonate de soude.

Enfin, on arrose avec la liqueur ainsi préparée de la sciure de bois stérilisée, on sèche à basse température, et on a ainsi une provision de ferment qui peut se conserver longtemps sans altération.

La cuve se monte avec de l'indigo, du glucose, de la soude caustique et du ferment. L'auteur ne donne pas les proportions.

Nous ne dirons ni bien ni mal de la cuve « théorique, » ne l'ayant jamais rencontrée;

(1) *Étude sur la fermentation dans les cuves d'indigo et la constitution de la cuve théorique*, par Lucien Benoist. Paris, 1885.

Digitized by Google

l'inventeur se plaint amèrement, dans la brochure citée, de la mauvaise volonté rencontrée chez les teinturiers où sa cuve a été essayée. Chaque fois que les rendements fléchissaient, c'est, dit-il, « qu'ils furent troublés par des influences étrangères ».

Une citation assez malencontreuse d'un article de M. Duclaux est placée à la fin de l'ouvrage :

« L'industrie ne doit pas regarder comme inexécutable ce qu'elle a trop de tendance à appeler dédaigneusement aujourd'hui du nom d'opérations de laboratoire. Elle a intérêt à remplacer par un laboratoire la cuisine mal tenue dans laquelle elle a presque toujours opéré jusqu'ici. »

Nous n'avons pas mission de défendre les industries visées par ces deux phrases, mais on doit reconnaître qu'elles s'appliquent bien mal à la teinture et à l'impression, industries chimiques dans lesquelles non seulement on a suivi tous les progrès de la science, mais où bien souvent on les a pressentis ou devancés. Ceux qui ont bien voulu suivre le développement de la présente étude ont pu constater qu'elle a précisément pour but de démontrer que nos pères nous valaient largement, et que nous ne faisons que cultiver le domaine qu'eux-mêmes ont défriché. Ils ne pouvaient pas faire de la chimie pure avant que cette science n'existât; c'est méconnaître absolument notre belle industrie que de la taxer d' « ignorante et routinière », tout simplement parce que la cuve aux microbes n'a pas réussi.

Les bleus de Prusse, très employés au début sur laine et sur soie, étaient moins intéressants sur coton où ils ne répondaient pas à un besoin spécial. C'est surtout dans les tissus destinés à l'impression, et dans l'impression elle-même qu'on a donné une certaine extension à ces bleus, qui ne servent plus guère que pour les tissus destinés à l'ameublement, à cause de leur bonne résistance à la lumière. Ils étaient employés dans l'impression à cause de la facilité avec laquelle on pouvait les ronger et les enluminer, mais leur peu de solidité au savon leur fait préférer l'indigo, surtout depuis l'invention des procédés de rongeage dus à Camille Kœchlin.

La teinture du coton en bleu de Prusse est fort simple. Le coton, fil ou tissu, est mordancé en sel ferrique, nitrate, chlorure ou sulfate, puis teint dans une dissolution acidulée de prussiate jaune ou ferrocyanure de potassium ou de sodium. On répète au besoin les opérations pour les nuances foncées. L'addition de sel d'étain donne des bleus plus pourprés et plus riches qui ont reçu le nom de bleus de France. On prépare souvent le tissu en stannate de soude fixé par l'acide sulfurique.

Jusqu'à ces dernières années, on imitait assez grossièrement l'indigo, pour les articles bon marché, au moyen du campêche. Voici un procédé qui sert encore chez quelques teinturiers :

Pour 50 k. de coton,
1 k. 750 extrait sec de campêche.

Dissoudre à chaud et faire 14 seaux (de 10 litres).

Donner 5 tours dans un bac moyen avec 4 seaux de dissolution, puis ajouter la dissolution de 1 k. 600 sulfate de fer. Donner 3 tours. Laver, débâtonner, laisser remonter, essorer. En bac moyen avec le reste du campêche, donner 5 tours en battant. Ajouter 2 k. 500 alun et 60 gr. de bichromate de potasse fondus ensemble. Donner 9 tours en battant, laisser remonter en tas, essorer et sécher à l'air. Toute la teinture se fait à froid.

Ce bleu n'est ni beau ni solide, mais son prix extrêmement bas lui tenait lieu de qualités; souvent, dans les mouchoirs communs, les toiles à matelas ordinaires, etc., on le tissait soit seul, soit fil à fil avec de l'indigo. Il est très probable qu'il s'en fait encore, bien que les colorants actuels donnent de bien meilleurs résultats à des prix peu élevés, mais le petit teinturier conserve autant que possible les procédés qui n'exigent ni matériel coûteux ni chauffage, ce qui est le cas pour les bleus au campêche, qui se teignent généralement au baquet.

Ce n'est que depuis l'invention des couleurs d'aniline que l'on a pu produire des bleus brillants sur coton. Les bleus de rosaniline et de diphénylamine, malgré leur peu de solidité au lavage et à la lumière, ont été très employés dans la teinture du coton, surtout pour les tissus fantaisie. On teint soit en un seul bain, additionné d'alun saturé, en entrant à froid et montant peu à peu à 60° C., et séchant sans laver, soit sur coton mordancé en tannin fixé à l'émétique ou à l'alun. On a cherché aussi à faire des bleus foncés en virant à l'acétate de fer. Ces bleus, assez beaux lorsqu'ils sont fraîchement teints, s'altèrent même à l'abri de la lumière sous la moindre humidité. Le bleu Nicholson ou bleu alcalin s'employait surtout dans l'impression du coton, fixé à l'arsénite d'alumine.

Le bleu méthylène, paru vers 1877, a conquis dès le début la faveur des teinturiers, à cause de sa belle nuance et de sa solidité toute particulière au savon et à la lumière; on le teint sur coton mordancé en tannin ou sumac fixés à l'émétique ou aux divers sels solubles d'antimoine, oxalate, fluorure, etc. Ce bleu se prête aux avivages de couleurs foncées, telles que les violets à l'alizarine, les cachous, etc. On en consomme encore des quantités considérables dans la teinture et l'impression de tous les genres de fils et tissus de coton. Il s'emploie beaucoup aussi pour nuancer les teintes obtenues avec les colorants directs, qui lui servent de mordant.

Digitized by Google

Les bleus Victoria, d'une application facile (sur tannin) et d'une couleur très vive, résistent assez bien au savonnage, mais très peu à la lumière, ce qui limite leur emploi.

L'alizarine bleue, qui rend d'importants services dans la teinture de la laine et l'impression du coton, s'applique mal à la teinture du coton.

Nous ne pensons pas qu'il soit utile d'énumérer ici tous les bleus basiques qui se font concurrence pour remplacer ou tout au moins pour imiter l'indigo. Il y en a des séries trop nombreuses, sans compter les mélanges de toute nature.

Les couleurs directes, les benzoazurines, les bleus diamine, les bleus diphényle, Janus, les benzobleus, etc., etc., ont l'avantage de se teindre en un seul bain. Beaucoup de ces bleus peuvent se diazoter et se développer en naphtol, résorcine, diamine, etc., et gagner soit en intensité, soit en solidité.

Les *bleus immédiats*, les derniers parus, sont des couleurs sulfurées d'une grande solidité, qui se teignent avec addition de sel marin, de sulfure de sodium et de carbonate de soude.

Un traitement après teinture à l'eau oxygénée ou au peroxyde de sodium fixe et avive la couleur.

Les bleus de dianisidine, les bleus de nitroso, ont été décrits trop récemment dans la *Revue générale* pour qu'il soit utile d'y revenir.

L'indigo artificiel, maintenant lancé dans le commerce, a également été l'objet d'études complètes dans la présente *Revue*; les procédés d'application ne présentent pas de différences notables avec ceux qui sont employés pour le produit naturel. (*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Alizarine héliotrope R et BB en pate (*Bayer*).

(*Échantillons, nos 99 à 104.*)

Le violet le plus solide que l'on connaisse, le violet d'alizarine, obtenu par teinture de l'alizarine sur mordant de fer, de même que les grenats produits par impression directe d'alizarine avec mordant de fer et d'alumine, ont une nuance un peu terne, dont on est fréquemment obligé d'augmenter la vivacité par l'emploi simultané d'un violet d'aniline fugace ; la fabrication, quoique classique, du violet d'alizarine, présente en outre quelques difficultés, et, les genres en vogue actuellement employant beaucoup de violet, l'alizarine héliotrope de la maison Bayer avait de prime abord beaucoup de chances de réussite : nuance très vive et très nourrie et application facile et sûre dans l'impression aussi bien que dans la teinture.

La solidité à la lumière sur les mordants les plus divers dépasse de beaucoup celle des colorants basiques employés jusqu'ici pour produire des nuances de même vivacité ; quant à la résistance au savon, elle est suffisante pour les articles qui ne comportent qu'un léger savonnage dans de l'eau tiède, mais la solidité des deux marques d'alizarine héliotrope, sous ce rapport, est loin d'atteindre le violet d'alizarine.

Les applications de ces deux colorants sont des plus variées et nous retrouvons ici le fait, fréquemment observé dans la teinture des alizarines, que la nuance la plus vive correspond à l'emploi simultané d'un mordant d'alumine avec mordant de chaux.

Impression sur coton.

	Nuance foncée.	Nuance claire.
Alizarine héliotrope R ou BB en pâte	100 gr.	25 gr.
Épaississant R	700	775
Nitrate d'alumine 20° B.	150	150
Acétate de chaux 15° B.	50	50
	1.000 gr.	1.000 gr.

Épaississant R.

Cuire :	Amidon blanc	120 grammes.
	Acide acétique 6° B.	90 —
	Huile d'olive	40 —
	Adragante 65 : 1000	150 —
	Eau	600 —
		1.000 grammes.

Par opposition au violet d'alizarine, il est préférable de préparer à l'huile les tissus destinés à être imprimés avec ces violets ; vaporiser une heure sans pression, passer en craie, malter, savonner durant dix minutes à 30°. Les nuances claires surtout sont d'une pureté et d'une vivacité remarquables.

Foulardage, — Avec la marque R en pâte, par exemple, on foularde avec la couleur suivante :

Alizarine héliotrope R en pâte	8 grammes.
Épaississant II	50 —
Eau de gomme 1 : 1	296 —
Tartrate d'alumine 12° B.	4 —
Sulfocyanure de calcium 15° B.	6 —
Oxalate d'étain 18° B.	4 —
Eau	632 —
	1.000 grammes.

Épaississant II.

Cuire :	Amidon grillé	160 grammes.
	Amidon blanc	60 —
	Adragante 65 : 1000	100 —
	Acide acétique 6° B.	100 —
	Huile d'olive	25 —
	Eau	555 —
		1.000 grammes.

Impression sur soie et mi-soie.

Couleur d'impression :	
Alizarine héliotrope R ou BB en pâte	100 grammes.
British gum	300 —
Eau	440 —
Faire bouillir et ajouter :	
Acide oxalique	10 —
Et après refroidissement :	
Acétate d'alumine 12° B.	150 —
	1.000 grammes.

Digitized by Google

Vaporiser pendant une heure sans pression, savonner deux minutes au large à 30°, laver, sécher.

Ces dessins sur soie et mi-soie sont très vifs.

Impression sur laine. — L'impression sur laine d'après la formule suivante fournit un rouge plus ou moins bleuâtre, suivant la marque employée :

Colorant en pâte.....	50 grammes.
Acide acétique 6° B.....	100 —
British gum.....	300 —
Eau.....	550 —
	1.000 grammes.

L'impression, sur coton, de l'alizarine héliotrope à l'acétate de chrome donne un violet bleuâtre, plus solide au savon que le violet à l'alumine, mais en revanche plus terne aussi.

Les nuances obtenues par *teinture sur coton* mordancé à l'alumine (mordant pour rouge turc) en présence d'un peu d'acide acétique et à 95° environ, sont des violets très vifs qui donnent des blancs purs avec le rongeant suivant :

Rongeant au chlorate.

Amidon blanc.....	113 grammes.
Adragante 65 : 1000.....	371 —
Eau.....	311 —
Chlorate de soude.....	60 —
Faire bouillir et ajouter avant refroidissement complet :	
Ferricyanure de potassium pulvérisé.....	7 —
et à froid :	
Acide citrique 5° B.....	138 —
	1.000 grammes.

Vaporiser après l'impression durant une heure et demie sans pression, laver, savonner pendant dix minutes à 35° à 40°.

Réactions.

	Alizarine héliotrope R.	*Alizarine héliotrope BB.*
	Pâte brun rougeâtre, peu soluble dans l'eau en rouge cramoisi.	Pâte brun violet, peu soluble dans l'eau en violet rougeâtre.
NaOH en excès.	Précipité bleu rougeâtre.	Id.
NH^3.....	Pas de changement.	La solution devient légèrement plus rouge.
Na^2CO^3.....	La solution devient plus rouge.	Id.
HCl dilué et concentré...	Précipité noir violet.	Id.
HCl + $SnCl^2$..	Précipité noir bleu qui vire au rouge à chaud.	Précipité noir bleu qui se redissout à chaud en colorant l'acide en brun jaunâtre.
H^2SO^4 concentré.....	Solution bleu violet.	Solution rouge violet.
Addition d'eau.	Précipité rouge foncé.	Précipité rouge foncé.
Alcool.....	Soluble en rouge bleuâtre.	Id.
Ac. acétique...	Id.	Id.
étine.....	Id.	Id.

*
* *

Propriétés tinctoriales sur les mordants métalliques.

Alizarine héliotrope R.

Fe, Ti.....	Puce noir.
Gl.....	Puce foncé.
Al.....	Pourpre plus clair que le précédent.
Ur.....	Gris violacé foncé.
Cr.....	Violet-mode assez foncé.
Th, Zr, Y....	Violet rougeâtre.
Ce.....	Mode violacé rabattu moyen.
Cu.....	Mode rosé.
Bi.....	Rose sale.
Sn.....	Rose jaune.
Co, Ni, Zn, Cd, Mn, Sb, Pb...	Teintures faibles ou nulles.

Alizarine héliotrope BB.

Fe, Ti.....	Puce noir violacé.
Th.....	Prune rougeâtre.
Cr.....	Gris violacé.
Al.....	Violet rouge clair.
Gl, Bi.....	Rose violacé rabattu.
Y.....	Rose violacé teinture.
Sn.....	Rose jaune très clair.
Ce.....	Violet rabattu très clair.
Co, Ni, Ur, Cu, Zn, Cd, Mn, Sb, Pb.	Teinture nulle.

Comparaison des propriétés tinctoriales des deux alizarine héliotrope R et BB. — En général, la marque R possède des propriétés tinctoriales plus étendues que la marque BB.

Ti, Fe, Th, Zr, Cr, Bi se teignent dans les deux produits.

Y se teint en alizarine héliotrope R très bien, en alizarine héliotrope BB faiblement.

Gl, Al, se teignent dans R et très faiblement dans BB.

Ur se teint très fortement dans R et nullement dans BB.

Ni et Co se teignent dans R et nullement dans BB.

Couleurs vapeur.

Mordant.	Alizarine héliotrope R.	Alizarine héliotrope BB.
—	—	—
Cr^2O^3.....	Gris violacé.	Gris violacé plus bleuâtre.
Al^2O^3.....	Violet rouge.	Violet rouge plus bleuâtre.
SnO.....	Gris violacé.	Gris violacé.

La couleur à l'étain est au sel d'étain. Le gris obtenu résulte d'une réduction de la mat. colorante ; par teinture sur oxyde d'étain, elle donne un ton rose.

Résistance à la lumière. — Les couleurs au chrome et au sel d'étain possèdent l'une et l'autre une résistance de premier ordre au soleil. En ce qui concerne la marque R, la couleur à l'alumine, dont la nuance serait très intéressante, tient à la lumière moins bien que l'indigo à même hauteur de ton et sa solidité au savon est faible.

Résistance au chlore. — Les deux marques R et BB n'offrent pas sensiblement plus de résistance au chlore que la céruléine.

Les gris que donnent ces deux produits avec le chrome sont des nuances pures susceptibles de trouver un emploi.

Le violet rouge que l'on obtient sur alumine avec l'alizarine héliotrope R, malgré sa faible résistance au soleil, est cependant plus solide que les mélanges de couleur d'aniline que l'on emploie généralement pour produire la même nuance.

Digitized by Google

Phloxine a l'acide solide et brevetée (*Meister*).

(*Échantillon n° 105.*)

Ce colorant pour laine fait suite à l'éosine à l'acide solide G de la même maison (1) : la nuance rouge bleuâtre est d'une pureté remarquable, et l'application du produit est des plus faciles : il suffit de teindre avec 4 °/₀ d'acide sulfurique et 10 °/₀ de sulfate de soude, à 90°-95°, pour obtenir un unisson parfait.

La solidité aux alcalis et aux acides est très bonne, la résistance à la lumière est un peu meilleure que celle de la rhodamine ; ainsi que la plupart des colorants de ce groupe, la phloxine en question ne résiste pas au lavage alcalin ; le soufrage, par contre, ne fait qu'augmenter la vivacité de la nuance et sans que le colorant dégorge sur le blanc. Le cuivre, le fer et le plomb ternissant très sensiblement la nuance, il est nécessaire, par suite, de teindre sur bois ou cuivre étamé. La phloxine à l'acide solide A sera employée surtout pour nuances roses sur mousselines de laine, flanelles fines, zéphyrs, etc., articles pour lesquels elle présente le grand avantage de ne pas exiger le bouillon ; elle donne également de très bons résultats dans l'impression d'après les recettes suivantes :

Impression à la machine.		Impression à la planche.	
Phloxine à l'ac. solide A	20 gr.	Colorant	20 gr.
Eau	400	Eau	100
Gomme (sol. concentrée)	400	Gomme (sol. diluée)	600
Acide oxalique	10	Acide oxalique	6
— tartrique	7	Oxalate d'ammoniaque	12
Eau	163	Tétrachlorure d'étain	12
		Eau	250

Vaporiser une heure à la vapeur humide, laver.

Réactions. — Poudre rouge violet, soluble dans l'eau froide en rouge bleuâtre avec fluorescence jaune très prononcée.

La solution aqueuse avec HCl : précipité rouge bleu, fluorescence jaune.
— avec NaOH : précipité rouge bleu, fluorescence à peine visible.
— avec NH^3 : inaltérée.
— avec Na^2CO^3 : idem.
— avec H^2SO^4 conc. : solution jaune ; par addition d'eau, le jaune passe au brun jaunâtre, brun orangé, brun violet, et finalement on obtient un précipité rouge bleu et fluorescence jaune.

La solution aqueuse avec HCl + $SnCl^2$: précipité rouge bleuâtre, pas de fluorescence ; se redissout peu à peu en brun orangé et cette coloration persiste à chaud.

Alcool : solution rouge bleuâtre, magnifique fluorescence jaune.

Brun d'alizarine a l'acide B (*Meister*).

(*Échantillon n° 106.*)

Le teinturier n'avait pas à sa disposition, jusqu'ici, un colorant brun grand teint se teignant comme les colorants acides en usage et dont l'unisson, d'après ce procédé de teinture, ne laissât rien à désirer ; le brun d'alizarine à l'acide remplit toutes ces conditions et sera par conséquent d'un grand intérêt pour la teinture en pièces ou des filés de laine, etc.

Procédé de teinture : 3 à 4 °/₀ de colorant, 3 à 4°/₀ d'acide sulfurique et 10 °/₀ de sulfate de soude (ou 10 °/₀ de bisulfate de soude), faire bouillir 1 heure. Pour transformer la nuance brun jaunâtre ainsi obtenue en brun rougeâtre légèrement violacé et grand teint, on ajoute finalement au bain de teinture 3 à 4 °/₀ de bichromate et l'on fixe la laque de chrome par une ébullition d'une heure. Le bain de teinture n'est pas épuisé et d'autre part, en travaillant sur vieux bains, il arrive facilement que la nuance obtenue diffère de la première et par le ton et par l'intensité, si l'on a ajouté trop d'acide sulfurique ; il est clair, du reste, que pour les colorants de ce genre, dont une certaine proportion reste dans le bain de teinture, il sera toujours préférable de renouveler le bain ou de fixer au chrome dans un second bain.

Les nuances obtenues sont très solides aux acides (épaillage) et aux alcalis, même à la chaux (boue), un point qui est d'une certaine importance parce que des colorants grand teint, comme les bruns d'anthracène par exemple, virent au noir par la chaux ou la boue. La solidité au foulon est très bonne aussi pour les teintures traitées au bichromate ; les nuances sur laine mordancée au chrome sont bien plus corsées, mais la résistance au foulon n'est pas bonne.

Les teintures obtenues d'après le procédé indiqué plus haut déchargent un peu au frottement ; dans la teinture en pièces, il sera donc nécessaire de laver finalement avec de la terre à foulon ; il n'est peut-être pas inutile, à ce propos, de faire observer qu'en général la résistance au frottement des colorants fixés par un chromatage subséquent est bien meilleure lorsque la teinture et le chromatage ont été exécutés sur des bains différents.

L'explication de ce fait est facile : le colorant encore en solution dans le bain de teinture est précipité sous forme de laque sur la surface du tissu lorsqu'on ajoute le chrome au bain de teinture, et cette laque, superficielle pour ainsi dire, est enlevée facilement par le frottement.

Le brun d'alizarine à l'acide β résiste très bien aussi au décatissage à la vapeur humide (le *potting* des Anglais) ; le décatissage à sec ternit au contraire la nuance.

Ajoutons finalement que le colorant tranche très bien les tissus les plus épais, mais que les fils de coton des pièces se teignent légèrement.

La solidité à la lumière des teintures chromatées est très bonne et ne le cède en rien aux bruns d'anthracène ; la résistance au foulon et à la lumière du brun d'alizarine à l'acide le fera ranger parmi les meilleurs colorants bruns grand teint qui se trouvent dans le commerce.

Réactions. — Poudre brune, soluble dans l'eau froide en brun jaunâtre.

Solution aqueuse + HCl : précipité brun.
— + acide acétique : idem.
— + NaOH : inaltérée.
— + Na^2CO^3 : inaltérée.
— + H^2SO^4 conc. : solution brun jaunâtre ; par addition d'eau, la nuance vire au brun violacé, puis redevient brun jaunâtre.

Solution aqueuse + HCl + $SnCl^2$: précipité brun qui se redissout peu à peu à froid et rapidement à chaud en colorant l'acide en brun pâle.

Alcool : peu soluble, coloration brun jaunâtre.

(1) *R. G. M. C.*, **3**, p. 90.

Digitized by Google

Bleu Eboli 2R (*Léonhardt*).

Colorant substantif de la série de la benzidine et destiné à la teinture du coton, de la laine, de la soie et des tissus à fibres mixtes.

La teinture du coton a lieu au bouillon, avec addition de 10 à 30 °/₀ de sulfate de soude; il est à remarquer que les bains de teinture sont mieux épuisés que pour la marque B qui l'a précédé, la nuance est plus rougeâtre.

La laine se teint en présence de 10 °/₀ de sulfate de soude et d'acétate d'ammoniaque (1 à 4 cc. par litre, d'une solution à 10° B.); entrer à 60°, monter au bouillon dans l'espace de 3/4 d'heure et ajouter, après 3/4 d'heure d'ébullition, 1/4 à 1/2 °/₀ d'acide acétique à 8° B. pour épuiser le bain. On obtient ainsi des nuances bleues légèrement rougeâtres.

Pour la teinture de la mi-laine, on ajoute 20 °/₀ de sulfate de soude, on fait bouillir 1/4 à 1/2 heure, et continue à teindre pendant 3/4 d'heure sans vapeur; la mi-soie (coton et soie) se teint en présence de 2 grammes de savon et de 5 grammes de sel marin par litre; 1/2 heure à 90° et 3/4 d'heure après avoir arrêté la vapeur. La soie se teint légèrement en bleu pâle. Mi-soie (laine et soie): teindre pendant 1 heure à 90° avec 2 °/₀ d'acide acétique.

Dans la teinture de la soie, on ajoute du savon de dégommage additionné d'acide sulfurique.

La solidité des teintures ainsi obtenues sur coton est suffisante vis-à-vis des acides et des alcalis (la nuance devient plus rougeâtre par l'ammoniaque aussi bien que par l'acide chlorhydrique étendu); elles ne sont pas solides au lavage, comme la plupart des colorants bleus directs pour coton; la solidité à la lumière est moyenne, mais elles sont solides au frottement et au fer chaud (la nuance est plus rouge à chaud, mais le colorant ne dégorge pas). Le chlore détruit rapidement le colorant sur la fibre.

Les teintures sur laine sont solides au lavage et résistent bien au foulon moyen (savon neutre à 40°).

La soie épuise complètement le bain de teinture; dans la teinture des tissus à fibres mixtes, il est à remarquer que la fibre animale présente toujours une nuance plus rougeâtre que la fibre végétale.

Impression sur laine.		Impression sur soie.	
On imprime sur laine chlorée :		Bleu Éboli 2R.....	30 gr.
Bleu Éboli 2 R.....	30 gr.	Gomme anglaise....	380
Gomme anglaise...	380	Eau.....	545
Eau.....	500	Et :	
Et après refroidissement du mélange ci-dessus :		Ammoniaque.....	30 cc.
Ammoniaque.... ..	30 cc.	Oxalate d'ammoniaque.....	15 gr.
Oxalate d'ammoniaque.....	15 gr.		
Glycérine	45		

Vaporiser 1 heure sans pression, laver, sécher.

Le bleu Eboli 2 R peut être rongé au sel d'étain, à l'acétate d'étain et à la poudre de zinc, l'acétate surtout en vue d'enlevages colorés.

Réactions. — Poudre noir violet, soluble dans l'eau froide en bleu violet.

NaOH : solution violette.

NH^3 : solution violet jaunâtre.

Na^2CO^3 : précipité bleu violet.

HCl conc. : précipité noir violet.

H^2SO^4 conc. : solution bleue ; par addition d'eau, précipité bleu.

$SnCl^2 + HCl$: précipité bleu, qui se décolore peu à peu.

Alcool : insoluble.

Noir naphtacyl (*Dahl*).

Le noir naphtacyl est un colorant noir violet pour laine nuancée avec un colorant bleu. Procédé de teinture :

5 à 6 °/₀ de noir naphtacyl,
10 °/₀ de sulfate de soude,
3 °/₀ de bisulfate de soude.

Entrer à 50°, porter au bouillon dans l'espace d'une 1/2 heure, faire bouillir une 1/2 heure, ajouter de nouveau 5 °/₀ de bisulfate et prolonger l'ébullition jusqu'à ce que le bain de teinture soit épuisé complètement. Pour tissus très épais, il est préférable de teindre d'abord avec 10 °/₀ de sulfate de soude et 5 °/₀ d'acide acétique, et d'ajouter le bisulfate après une 1/2 heure d'ébullition.

Ce procédé de teinture indique suffisamment que le colorant en question n'unit qu'en bain légèrement acide, comme la plupart des colorants noirs pour laine en usage aujourd'hui; la nuance des teintures obtenues d'après le procédé indiqué est noir bleuâtre et n'est point modifiée par la lumière du gaz. La solidité aux alcalis est bonne, la solidité aux acides est passable; l'acide sulfurique étendu rend la nuance un peu plus bleuâtre, l'acide chlorhydrique concentré la fait virer au vert. La solidité au foulon est bonne ; il n'y a que le coton blanc qui prenne une teinte légèrement bleuâtre. La solidité à la lumière, au fer chaud, au frottement et au soufrage est bonne aussi.

Le noir naphtacyl ne se prête guère à la teinture de la mi-laine, parce que le coton se teint en rouge violacé; dans la teinture de la mi-soie, les résultats sont bons. C'est surtout à la teinture en pièces et des filés de laine que ce colorant se prête particulièrement.

Réactions. — Poudre noir grisâtre :

Soluble dans l'eau froide qu'elle colore en noir bleu violacé.

NaOH : précipité noir bleu violacé.

N^3H^3 : pas de précipité.

Na^2CO^3 : précipité noir bleu violacé.

HCl dilué } précipité noir bleu.
HCl concentré }

$HCl + SnCl^2$: précipité noir bleu qui passe rapidement au noir et se décolore rapidement.

H^2SO^4 concentré : solution noir violacé; par addition d'eau, précipité noir violacé.

Alcool : peu soluble, coloration bleue.

Bleu naphtaline B (*Meister*).

Colorant destiné particulièrement à la teinture de la laine en pièce et des filés de laine, en présence du sulfate de soude et de l'acide sulfurique. On obtient ainsi avec 4 °/₀ de colorant un bleu-marine qui ne change pas à la lumière artificielle. Le bleu naphtaline, paraît être un mélange d'un colorant vert avec un colorant violet, unit et tranche très bien. La solidité aux acides est bonne, la résistance aux alcalis est suffisante, de même que la résistance au lavage; la solidité au soufrage est très bonne et la résistance au frottement et à la lumière est suffisante pour les applications citées plus haut.

La nuance du bleu naphtaline est altérée par le cuivre ou l'étain, ce dont il faut tenir compte pour

Digitized by Google

la teinture. Il est évident que l'on peut combiner ce colorant avec les bleus patentés, les violets à l'acide, etc., pour obtenir les bleus-marine les plus divers.

Réactions. — Poudre noir violet, soluble même dans l'eau froide qu'elle colore en bleu.

NaOH : précipité bleu.

NH^3 : solution vert bleuâtre.

Na^2CO^3 : solution vert bleu.

HCl conc. : solution brun jaunâtre.

HCl + $SnCl^2$: solution brun jaunâtre qui ne se décolore pas à chaud.

H^2SO^4 conc. : solution rouge brun, tenant en suspension des particules bleues.

Addition d'eau : solution brun jaunâtre.

Alcool : très peu soluble.

LE COLLÈGE DU YORKSHIRE A LEEDS

(*The Yorkshire College Leeds*).

Industries textiles, teinture et arts.

Ce magnifique établissement est bien connu; les département cités ci-dessus doivent leur développement actuel et leurs belles installations à la Worshipful Cy of Cloth workers de Londres (L'honorable Compagnie des ouvriers en drap de Londres).

Ils ont été créés pour favoriser le développement des industries textiles : filature, tissage, teinture, dessin industriel, etc. Les sommes dépensées pour la construction et l'installation de ses services atteignent près de *deux millions de francs*, fournis, il ne faut pas l'oublier, uniquement par des souscripteurs volontaires. Quel bel exemple qu'on voudrait voir imiter en France!

Le Collège comprend trois divisions : les industries textiles (filature et tissage), la teinture, et les arts décoratifs.

Le département qui nous intéresse particulièrement est celui de la teinture, qui est dirigé par notre collaborateur M. le professeur J.-J. Hummel, ayant comme assistants principaux MM. Arthur G. Perkin et R. B. Brown.

Les services de teinture sont largement outillés. Nous avons extrait pour nos lecteurs, d'une récente et très jolie brochure parue sur le Yorkshire College (1), une série de gravures, montrant les principales installations et laboratoires de ce département. (Voir la planche hors texte qui accompagne ce numéro.)

En dehors des sommes payées par les élèves, la Worshipful Company alloue chaque année au Collège une somme de 75 000 francs.

Du *Chemical Trade journal*, 1899, p. 117, nous extrayons les parties suivantes du rapport annuel du professeur Hummel :

« La dernière session a été très active pour les étudiants et très intéressante. A côté du travail courant, des expériences spéciales ont été faites sur la teinture de la paille dont les principaux résultats sont indiqués dans une communication de M. R. B. Brown lue devant la Society of Dyers and Colourists (2). On avait publié jusqu'ici fort peu de chose sur la teinture de la paille et les résultats ainsi réunis seront d'un intérêt constant pour ceux que cette industrie occupe.

« Le travail important de l'essai des couleurs teintes fait maintenant partie du programme, et dans la dernière session tous les rouges acides pour laine ont été examinés et les résultats vont être mis en tables et publiés. C'est là un travail des plus fructueux pour les étudiants et d'une utilité pratique immédiate. Cette section sera bientôt appelée à teindre tous les filés employés par la section du tissage, et les étudiants ont commencé à teindre de nombreuses couleurs sur filés de laine. Bien que les extensions des diverses sections ont été bien retardées par la crise du bâtiment, on espérait terminer le *laboratoire de recherche* et les *teintureries pratiques* pour la prochaine session. Le travail de l'étudiant a été jusqu'ici surtout expérimental : il pourra maintenant essayer de mettre ses connaissances en pratique sur une petite échelle, et, en complétant ainsi son éducation, acquérir un peu d'expérience. Les expériences sur l'action de la lumière sur les couleurs teintes, dans la dernière session, ont porté sur les couleurs violettes et brunes sur la laine et la soie. Les résultats ont été publiés en septembre à la réunion de la British Association (1). Les recherches menées par M. Perkin et quelques étudiants ont été dirigées sur l'étude systématique des matières colorantes naturelles jaunes; certaines ont fourni des principes colorés nouveaux. Ces travaux sont publiés dans les communications suivantes à la Chemical Society : 1° dérivés de l'hespéritine; 2° les principes colorants jaunes contenus dans les diverses matières tannantes; 3° réaction de quelques matières colorantes phénoliques; 4° scoparine; 5° la matière colorante des fleurs du coton (*Gossypum herbaceum*); 6° la matière colorante du genêt (*Genista tinctoria*) et de la bruyère (*Calluna vulgaris*). Certains changements ont été apportés dans l'organisation des cours afin de trouver le temps à consacrer dans les nouvelles teintureries pratiques sans étendre la période des études au delà de trois années. Jusqu'ici, les cours ont compris les sujets supplémentaires de physique, de mécanique et de dessin, à côté des sujets principaux : *chimie*, *teinture* et *allemand*. Ces dernières matières seront à l'avenir les seules obligatoires. »

(1) *The Yorkshire College Leeds. — Textile industries, Dyeing and art. Departments.* Brochure de 93 pages avec de nombreuses photogravures. Prix : 1 fr. 25 franco.

(2) Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 7.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 8.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 4 octobre 1899.*

La séance est ouverte à 6 h. 20. — Présents : MM. Albert Scheurer, Bourry, G. Forel, Grandmougin, Grosheintz, Jaquet, Jeanmaire, Meunier-Dollfus, Nœlting, Oswald, H. Schmid, C.-A. Schœn, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Félix Weber, Ch. Weiss, Wyss, Freyss; total : dix-huit membres.

M. Ch. Thierry-Mieg assiste à la séance.

Le procès-verbal de la séance du 13 septembre est lu et adopté.

M. Albert Scheurer remercie, tant en son nom personnel qu'au nom de toute sa famille, les membres du comité de chimie de la grande marque de sympathie qu'ils lui ont donnée à l'occasion de la

Digitized by Google

mort de M. Scheurer-Kestner et de la couronne qu'ils ont déposée sur sa tombe.

Rapport de MM. Oscar Schmerber et Ch. Weiss sur les plis cachetés déposés par MM. Thierry-Mieg :

Organisation continue pour toutes les opérations de teinture.
Chlorage à la vapeur.
Vaporisage continu.
Laques de garance.
} 28 novembre 1860. Pli n° 44.

Gravure sur bois. Perfectionnements dans la machine à brûler les cachets. 29 juillet 1863. Pli n° 77.

Blanchiment de la laine au bisulfite par vaporisage. 30 avril 1884. Pli n° 391.

Plis cachetés déposés par M. Ch. Thierry-Mieg :

Impression à la planche. Perfectionnement dans l'impression des châles de laine. 20 mars 1858. Pli n° 19.

Lavage et séchage continu de la marchandise. 6 avril 1858. Pli n° 21.

Impression à la planche. Perfectionnements. 25 mai 1859. Pli n° 29.

Le secrétaire donne lecture du rapport de MM. O. Schmerber et Ch. Weiss sur les plis précédents. Le comité décide l'impression du rapport au Bulletin, sauf quelques modifications portant sur des points au sujet desquels M. Ch. Thierry-Mieg a donné des explications supplémentaires. — Les plis seront déposés aux archives.

Plis de M. J. Censi. — Les six plis cachetés de M. Censi sont renvoyés à l'examen de MM. Nœlting et Freyss.

Couleurs azoïques, par MM. Collin et Sarracin. — Le comité renvoie ce pli à l'examen de MM. Nœlting et Freyss.

Orthodioxynaphtalene α-β, ses combinaisons avec les diazoïques, par M. O. Witt. — Renvoyé à l'examen de MM. Nœlting et Freyss.

Sources bibliographiques de M. J. Garçon. — Le comité remercie l'auteur de l'hommage qu'il a fait à la Société industrielle en lui adressant son intéressante brochure.

Dr Laubers : Monatshefte für Farber und Drucker. — Avant de demander l'abonnement à cet ouvrage périodique, le comité renvoie le fascicule à l'examen de M. Henri Schmid.

Carbonyle-ferrocyanures. — M. G. Wyss présente la note suivante :

« Les carbonyle-ferrocyanures $M^3Fe(CN)^5Co$ sont très sensibles aux effets de la lumière solaire. En dissolution aqueuse, on observe entre autres que le sel potassique dégage un courant continu d'oxyde de carbone avec production de ferrocyanure et formation d'un précipité d'oxyde ferrique.

« Le carbonyle-ferrocyanure ferrique, qui est d'un beau violet, perd aux rayons solaires sa nuance caractéristique : de violet il devient bleu, par élimination d'oxyde de carbone et production de ferricyanure ferreux (bleu de Prusse). Cette propriété n'avait pas encore été signalée ; la bibliographie, à ma connaissance du moins, n'en fait pas mention, et c'est à titre de communication provisoire que j'en fais part, me réservant l'étude de cette réaction. »

L'heure avancée ne permet pas d'épuiser l'ordre du jour ; la séance est levée à 7 h. 30.

Séance du 8 novembre 1899.

En l'absence de M. Albert Scheurer, M. Nœlting préside et ouvre la séance à 6 heures 1/2. — Présents : MM. Nœlting, Bourry, Delaharpe, Dépierre, G. Forel, Grandmougin, Grosheintz, Jaquet, Jeanmaire, Oswald, Cam. Schœn, Stricker, Thierry-Mieg, Félix Weber, Weiss, Wild, Zubelen, Freyss ; total : dix-huit membres.

M. Pokorny assiste à la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Souscription pour l'érection d'un buste à la mémoire de Charles Friedel. — La souscription est déposée sur la table du comité. Les membres présents émettent le vœu qu'une reproduction de ce buste soit placée dans la salle du comité.

Manioc de M. Ch. Mieg. — L'essai de cette drogue est remis à l'examen de M. Oscar Scheurer.

Caséine insolubilisée. (*Pli de M. Rosenstiehl.*) — Le comité, après avoir pris connaissance du pli cacheté déposé par M. Rosenstiehl le 25 octobre 1875, décide de demander les renseignements complémentaires offerts par l'auteur.

Bleu d'anthracène. (*Pli de M. Rosentsiehl du 26 novembre 1876 et du 10 mai 1877.*) — Le comité exprime à l'auteur le désir d'avoir quelques renseignements complémentaires sur le contenu de ce pli.

Enlevages à la soude caustique sur tannin. (*Pli de M. M. de Gallois, n° 556 du 23 octobre 1888.*) — L'examen de ce pli, au point de vue de sa priorité, est confié à MM. Jeanmaire et Jaquet.

Réserve sous colorants azoïques. (*Pli de MM. Frères Kœchlin.*) — Le procédé consiste à imprimer sur le tissu, préparé en β-naphtolate de sodium ou un autre phénolate de sodium, du chlorure stanneux. La priorité de cette réserve, employée couramment depuis dans les impressions, étant suffisamment établie par la mention du pli de MM. Frères Kœchlin au procès-verbal, le comité décide de classer celui-ci aux archives.

Blanchiment au large des tissus de coton. (*Pli de M. Spenlé.*) — Pour obtenir la circulation de la lessive sur toutes les parties du tissu enroulé sur un traquet sans avoir recours à un dévidage et renvidage, l'auteur propose de diminuer le diamètre du traquet après l'enroulement de pièce. L'idée émise par M. Spenlé n'a pas été appliquée, à notre connaissance. Le comité lui attribue un grand intérêt et demande la publication de ce pli, *in extenso*, au *Bulletin*.

Enlevages chlorate-prussiate. (*Pli de MM. Frères Kœchlin.*) — En raison de l'importance considérable du procédé de M. Jeanmaire, l'impression de ce pli cacheté est votée, pour établir la date de cette création.

Gommes et résines solubles dans les sulfoléates alcalins. (*Pli de M. Serracin*). — L'examen de ce pli est remis à M. Grandmougin.

Teinture de l'amiante. (*Pli de M. Serracin*). — L'albumine coagulée sur tissu d'amiante lui donne la propriété de se teindre comme les fibres animales. Le comité décide le dépôt de cette note aux archives.

Teinture du coton en colorants immédiats. (*Pli de M. Fruhling.*) — La méthode de M. Fruhling consiste, au lieu de teindre au jigger, à imprégner les tissus d'une solution des colorants dans la soude caustique à froid, et de les laver après un repos d'un certain nombre d'heures. Cette méthode, qui rentre dans la pratique courante de bien des teintures, n'offre plus un grand caractère de nouveauté, bien qu'elle ne soit peut-être pas appliquée d'une façon générale. — Le pli est remis à l'examen de M. Cam. Schœn.

Digitized by Google

MM. Nœlting et Freyss donnent connaissance de l'examen qu'ils ont fait des plis cachetés suivants :

Colorants azoïques dérivés de l'orthodioxynaphtaline **1:2**. (*Pli cacheté du 2 février 1889 (n° 571), déposé par M. O. N. Witt.*) — L'auteur a trouvé, contrairement à la loi émise par M. Griess, que les dérivés ortho et paradioxy des hydrocarbures aromatiques ne se combinent pas avec les dérivés diazoïques, que les dérivés diazoïques se combinent parfaitement avec la dioxynaphtaline **1:2**, ou β-naphtohydroquinone, en donnant de vrais colorants azoïques. Ces colorants se distinguent des matières azoïques connues jusqu'à ce jour par leur pouvoir de former, exactement comme l'alizarine et ses dérivés, des laques multicolores avec les oxydes du type Me^2O^3, tels que l'alumine, l'oxyde ferrique, l'oxyde de chrome, etc. Les colorants sulfonés obtenus par combinaison d'un acide diazosulfonique avec la β-naphtohydroquinone teignent également les mordants, mais moins fortement.

Les colorants azoïques dérivés de la β-naphtohydroquinone n'ont pas trouvé d'emploi, mais les observations de M. Witt ont été le point de départ d'une série de matières colorantes azoïques importantes, dérivés de la dioxynaphtaline **1 : 8**. — Le pli étant suffisamment résumé, les rapporteurs proposent de le classer aux archives. — Approuvé.

Thiofluorescéine. (*Pli cacheté du 2 août 1888 (n° 548), déposé par M. J. Censi.*) — La fluorescéine, traitée en solution alcaline par le soufre, donne un colorant sulfuré qui possède les qualités tinctoriales de la fluorescéine; la cyclamine est une dichlorotétraiode fluorescéine; l'emploi des fluorescéines sulfurées et de ses dérivés halogénés ou méthoxylés (thioxyanosine), semble avoir été des plus restreints. — Le comité décide de classer ce pli aux archives.

Gris de nitrosodiméthylaniline. (*Pli cacheté du 2 août 1888 (n° 549), déposé par M. J. Censi*). — La nitrosodiméthylaniline donne, par ébullition avec de l'eau pure ou ammoniacale, un colorant brun qui passe au gris par une ébullition prolongée. L'observation de M. J. Censi sur la formation de la nigrisine est antérieure au brevet Poirrier datant du 2 février 1889, brevet français n° 49446. — Les rapporteurs proposent, en conséquence, de publier les passages principaux de ce pli au Bulletin. — Approuvé.

Action de l'acétate de méthyle chloré sur les bases tertiaires. (*Pli cacheté du 4 août 1888 (n° 551), déposé par M. J. Censi*). — L'acétate de méthyle chloré $CH^2{<}^{Cl}_{OOCOH^3}$, obtenu en faisant à froid un courant de chlore par l'acétate de méthyle et fractionnant le produit par distillation, se condense avec les amines aromatiques tertiaires, par exemple, diméthylaniline en présence d'un agent condensateur, chlorure de zinc, acide sulfurique, etc., en donnant lieu à des dérivés du diphénylmétane; l'auteur décrit en particulier la préparation du diméthyldiaminodiphénylméthane, point de fusion 91-92°. — L'acétate de méthyle chloré se transforme, par l'action de l'eau bouillante, en formaldéhyde. — Par oxydation des sels chlorhydriques des diaminodiphénylméthanes substitués avec du peroxyde de plomb à froid en solution acétique, on obtient les bases correspondantes du carbinol.

Les rapporteurs proposent de publier ce pli au Bulletin, avec exclusion du dernier paragraphe, qui ne contient aucune nouveauté. — Approuvé.

Aminodiméthyl-α-naphtylamine. (*Pli cacheté du 4 août 1888 (n° 550) de M. J. Censi*). — Ce pli ne présente aucun intérêt; les rapporteurs proposent de le classer aux archives. — Approuvé.

Rhodamine phénylée. (*Pli cacheté du 18 août 1888 (n° 552), de M. J. Censi.*) — La rhodamine obtenue par l'action de l'acide phtalique sur la métaoxydiphénylamine est déjà décrite dans un brevet allemand D. R. P. n° 45263, antérieur à la date de ce pli. Les rapporteurs proposent de classer celui-ci aux archives, ainsi que *le pli de M. J. Censi du 5 octobre 1888 (n° 554)*, qui n'est qu'une ébauche vague sans intérêt. — Approuvé.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 h. 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

Par MM. DEMONGET, DURET, FOREL, LÉVY, REVERDIN.

COULEURS POLYAZOÏQUES DÉRIVÉES DU 1-8 AMINONAPHTOL 4-6 DISULFONIQUE K. VERT AU CHROME BREVETÉ A (KALLE)

(*Chemiker Zeitung*, 1899, p. 383, 446, 447, 628, 739, 740).

Sur la préparation des matières colorantes polyazoïques dérivées du 1-8 aminonaphtol 4-6 disulfonique K.

Par MM. C. ELBEL, P. FRIEDLAENDER ET ERDMANN.

Une controverse a pris naissance dans la *Chemiker Zeitung*, entre un de ses collaborateurs et la maison Kalle et Cie au sujet de la composition d'une matière colorante préparée d'après le brevet français n° 282619 et connue dans le commerce sous le nom de *vert au chrome breveté A*.

L'auteur de l'article termine en ces termes :

« Une explication de la part de la fabrique de couleurs d'aniline Kalle et Cie relative aux données inexactes du brevet français n° 282619 et à l'ignorance de la composition du produit commercial connu sous le nom de vert au chrome breveté A, présentera certainement le plus grand intérêt. »

En ma qualité de chimiste attaché à la maison

Digitized by Google

Kalle et Cie, je me propose de donner suite à la polémique soulevée et d'étudier de plus près le contenu du brevet en question.

Si l'on essaye de combiner l'acide aminosalicylique diazoté avec l'acide aminonaphtol disulfonique K en présence des acides, il se forme bien une matière colorante, mais on ne peut parvenir à réaliser une marche régulière de la copulation. Il n'est pas possible d'apporter le plus petit changement à la marche de l'opération, soit en perfectionnant la manipulation, soit en faisant varier les conditions dans lesquelles s'opère la copulation. On arrive toujours aux mêmes résultats en copulant avec l'acide aminosalicylique diazoté une matière colorante ortho-aminoazoïque provenant de la réaction de l'acide K sur une combinaison diazoïque quelconque. Les chiffres suivants, qui résultent de nombreuses recherches effectuées à ce sujet, le prouvent suffisamment :

A partir de 34 gr. 1 d'acide K, on obtient, en matière colorante contenant l'acide aminosalicylique diazoté à la première place et le diazobenzène à la seconde, 20 gr. ; en matière colorante où le diazobenzène occupe la première place et l'acide aminosalicylique la seconde, 30 gr. Dans les deux cas, la théorie exigerait 63 gr.

Mais si, tout en se conformant aux données du brevet français, on fait intervenir dans la réaction l'α-naphtylamine ou les acides de Clève, la combinaison s'effectue alors dans de bien meilleures conditions sans qu'il soit nécessaire de prendre aucune précaution spéciale. Avec 34 gr. 1 d'acide K, on obtient par exemple en matière colorante les poids suivants :

Aminosalicylique + acide α-naphtylamine-β_1-sulfonique + acide K + aniline : 67 gr. (théorie 88 gr.)

Aniline + acide K + α-naphtylamine + aminosalicylique : 75 gr. (théorie 78 gr.)

Les premières matières colorantes obtenues sans l'intervention de l'α-naphtylamine ou des acides de Clève ne se laissent pas chromer sur la fibre ; en outre, les traitements aux chromates effectués après coup déterminent de telles altérations dans la nuance et le pouvoir tinctorial, qu'il est inutile de songer à cette manière d'opérer. Ces métamorphoses subies par la matière colorante tendent à prouver que la réaction ne se borne pas à fournir une laque, mais qu'elle donne naissance à un produit de transformation plus profonde. L'exactitude de cette manière de voir est renforcée par le fait que les teintures retouchées au chrome ne présentent pas au lavage et au foulon une solidité supérieure à celle que l'on obtient avec les colorants primitifs non chromés. Il résulte de ces observations que les produits préparés avec l'intervention de l'α-naphtylamine ou des acides de Clève possèdent des propriétés qui les différencient nettement des autres dérivés analogues ; ils se laissent chromer après coup sur la fibre, la nuance varie peu, le pouvoir tinctorial est notablement augmenté, les teintures enfin gagnent considérablement en résistance au lavage et au foulon. Les substances considérées représentent donc bien des matières colorantes pour mordants.

Les données expérimentales énoncées ici peuvent s'appliquer non seulement aux colorants qui viennent d'être mentionnés, mais également à une quantité d'autres qui, à la place du diazobenzène, renferment une amine diazotée quelconque. Ces résultats justifient pleinement les données du brevet français établissant que l'acide aminosalicylique diazoté ne peut pas se combiner avec l'acide K, et qu'il n'est pas possible à partir de ce dernier d'obtenir des colorants pour mordants. En ce qui a trait à la partie technique proprement dite, il ne s'agit pas seulement de savoir si une réaction s'effectue entre une combinaison diazoïque et une amine ou un phénol, mais uniquement si cette réaction s'accomplit de telle sorte que le produit auquel elle donne naissance est susceptible de recevoir une application pratique.

Du reste, je tiens à constater ici que l'auteur de l'article critique reconnaît que la réaction du brevet français susmentionné, qu'il a soumise à une étude *ad hoc*, conduit à une matière colorante unique, ce qui est une preuve indéniable que la copulation s'effectue intégralement. L'ancienne critique relative à la présence de quantités considérables de colorant monoazoïque dans le vert au chrome breveté, doit donc être regardée comme non justifiée par son auteur.

Malgré cela, l'unité du vert au chrome breveté A est de plus en plus discutée, et le correspondant de la *Chemiker Zeitung* prétend qu'il faut choisir dans cette question l'une des deux alternatives suivantes. Ou la maison Kalle et Cie n'a pas réussi la copulation de son vert, ou bien il est mélangé intentionnellement un produit azoïque bleu à la matière colorante verte. Une dénégation de la première de ces hypothèses est absolument superflue, car on doit admettre que la maison Kalle et Cie est susceptible d'arriver aisément au but que mon honorable contradicteur a atteint à la suite d'un « examen *ad hoc* » ; il n'y a pas ici matière à discussion. Pour le second point, je répondrai que dans la fabrique de matières colorantes Kalle et Cie, il n'est ajouté au vert au chrome breveté A aucun colorant bleu. J'ai analysé, au point de vue de l'unité et selon la méthode indiquée par l'auteur lui-même, des échantillons de vert pris dans les dépôts de la maison Kalle et Cie, et je suis à même d'affirmer qu'on ne peut déceler la présence d'aucun corps accessoire dans les produits examinés, lorsque les recherches sont effectuées dans un milieu exempt de poussières colorantes étrangères. Si le correspondant de la *Chemiker Zeitung* veut bien se procurer, soit dans le commerce, soit ailleurs, un spécimen de vert au chrome breveté A, il se rendra compte, en l'examinant avec soin, que cette matière colorante doit être envisagée comme un produit essentiellement homogène.

Je me permets, avant de finir, de faire remarquer que la méthode par capillarité pratiquée chez Kalle et Cie est la plus rigoureuse pour la détermination des corps étrangers dans les matières colorantes. Ce procédé décèle la présence des combinaisons accessoires qui tendent à se former dans le cours des réactions, tandis que la méthode par pulvérisation ne permet de reconnaître que les impuretés dues à des causes mécaniques.

En réponse à ces assertions, le collaborateur de la Chemiker Zeitung *adresse la réplique suivante* :

Dans le brevet anglais 8335 du 30 mars 1897, exemple 1, la maison Kalle et Cie décrit le procédé de copulation de l'acide **1.8** aminonaphtol **4.6** disulfonique avec les produits de diazotation de l'acide déhydrothiotoluidinesulfonique, de la paran traniline, de l'acide aminobenzylsulfonique, et en général de toutes les amines, acides aminocarboniques et acides aminosulfoniques. Dans le brevet français 282619 du 2 novembre 1898, la même maison expli-

Digitized by Google

que tout simplement que les acides aminooxybenzènecarboniques, surtout les acides aminosalicyliques, ne se copulent avec l'acide **1-8** aminonaphtol **4-6** disulfonique ni à la première place ni à la seconde. Comme on peut le constater *à priori*, les données des deux brevets se trouvent contradictoires. Les raisons qui ont guidé Kalle et Cie dans la confection de ces brevets ne sont pas difficiles à découvrir. Dans le premier cas, il s'agissait sans plus de façon de faire rentrer dans le brevet anglais le plus grand nombre possible de matières colorantes, dans le second de faire sauter aux yeux l'évidence d'une nouvelle découverte.

Les données du brevet anglais sont contredites dans le brevet français par la maison Kalle et Cie qui semble peut-être même les méconnaître totalement, et, d'un autre côté, les données du brevet français ont été controuvées en temps utile dans la *Chemiker Zeitung*. Au même moment et dans ce même journal, une matière colorante commerciale, le vert au chrome breveté A, a été décrite comme se préparant d'après les données du brevet français, avec cette remarque qu'elle contenait à l'état d'impureté un produit bleu qui pouvait provenir d'une copulation imparfaite, mais qui pouvait également être dû à un mélange intentionnel. Le rédacteur de l'article en cause, qui est chimiste de la maison Kalle et Cie, est en même temps l'auteur du brevet français 282619. Il se voit dans l'obligation de se tourner contre les appréciations formulées par le collaborateur de la *Chemiker Zeitung* aux pages 383 et 446, année 1899, de ce journal, et il explique que les données du brevet français relatives à la non-copulation des acides aminosalicyliques diazotés avec l'acide **1-8** aminonaphtol **4-6** disulfonique sont absolument exactes, et que le vert au chrome breveté A est un produit tout à fait homogène. Les données concernant la non-copulation entre les acides aminosalicyliques et l'acide **1-8** aminonaphtol **4-6** disulfonique dans le brevet français 282619 sont passablement modifiées dans les déclarations que formule l'auteur de l'article en question. Il découle de ses appréciations qu'il ne faut pas prendre au pied de la lettre les données contre lesquelles s'est dirigée la critique du rapporteur.

Depuis quelque temps, certaines prétentions exagérées sont devenues à la mode dans la rédaction des brevets de différentes maisons; elles servent malheureusement à démontrer qu'une découverte ne peut jamais être pressentie, ou, en d'autres termes, que les indices qui peuvent la faire prévoir doivent être considérés comme en opposition avec les données formulées dans l'introduction du brevet. Dans les brevets étrangers, une telle manière de procéder — nous nous plaçons naturellement à un point de vue général — est un art facile, car il n'y a rien de plus sujet à discussion qu'un brevet étranger et particulièrement un brevet français, surtout quand il a pour objet la description de matières colorantes. Mais il serait bon toutefois de ne pas abuser de cet état de choses. Dans tous les cas, il sera toujours permis à une critique impartiale de faire raison de ces exagérations.

Avant de discuter les chiffres consignés dans l'article en question, il ne sera peut-être pas sans intérêt de fournir quelques données exactes sur la manière dont ces valeurs ont été obtenues. On peut constater d'abord que la copulation a été calculée d'après le poids en matières colorantes. Les déterminations ont été effectuées en outre sans tenir compte du pouvoir tinctorial particulier à chaque groupe de colorants. Il ressort des chiffres en question que l'aniline appartient aux composés qui, au sens de Kalle, ne se copulent avec l'acide **1. 8** aminonaphtol **4. 6** disulfonique ni à la première, ni à la seconde place.

D'autre part, il est permis de se demander en vertu de quel droit l'acide **1. 8** aminonaphtol **4. 6** disulfonique est appelé acide K (acide de Kalle). Les données que l'on rencontre dans le même article sur la valeur et la non-valeur des colorants qui s'y trouvent spécifiés sont sans aucune importance; le contraire n'a point été soutenu dans la *Chemiker Zeitung*.

La remarque que chaque essai de dosage par pulvérisation doit être effectué dans un espace dépourvu de toutes poussières colorantes étrangères est réellement inopportune, car il est compréhensible pour n'importe quel initié que de telles recherches doivent être faites sur les produits de fabrication et non sur un échantillon déterminé et soigneusement préparé d'avance pour l'analyse.

Quant à la méthode à préconiser pour la détermination de la composition d'un colorant, la maison Kalle et Cie a le droit de pencher pour la méthode par capillarité, la méthode par pulvérisation, ou telle autre qu'il lui conviendra de choisir.

Il va de soi que les acquéreurs de colorants se contenteront de la méthode par capillarité lorsqu'ils désireront obtenir un renseignement sur la quantité centésimale de produits tinctoriaux étrangers que peut contenir telle ou telle matière colorante. Dans le cas dont il s'agit, un essai par pulvérisation convaincra même un profane de la présence d'un colorant bleu dans le vert au chrome breveté A.

On peut supposer que la direction de la fabrique Kalle et Cie a dû examiner l'article visé avant son expédition. Puisqu'un mélange intentionnel de bleu y est formellement contesté, et qu'il est nécessaire de se ranger à cet avis, il faut admettre que la copulation du vert breveté n'a réellement pas été réalisée intégralement.

Avant de terminer, nous tenons à faire remarquer que cette polémique n'a pas été provoquée par le collaborateur de la *Chemiker Zeitung*. Il a été fait abstraction de toute critique du vert au chrome breveté qui aurait pu être préjudiciable à la maison Kalle et Cie relativement à sa clientèle, et nous n'avons jamais pensé que les données concernant l'unité imparfaite de la matière colorante considérée pussent être envisagés comme un reproche à son égard. Le tort de la maison en question est de s'être obstinée à méconnaître des faits dont l'évidence s'imposait.

La maison Kalle et Cie, à Biebrich-sur-le-Mein, répond en ces termes à l'article ci-dessus (1) :

Un collaborateur de la *Chemiker Zeitung*, qui prend la précaution de garder l'anonymat, publie, en réponse à un article du Dr Elbel, notre chimiste, une réplique visant à peine les faits exposés et se bornant plutôt à attaquer notre maison, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par la phrase suivante :

« Le tort de la maison en question est de s'être obstinée à méconnaître des faits dont l'évidence s'imposait. »

Cette manière de procéder a sans doute pour but d'empêcher l'éclaircissement du point en litige;

(1) *Chem. Zeit.*, 1899, **23**, 628.

Digitized by Google

mais si tel est le cas, nous déclarons que nous n'y prêtons pas la main, et nous nous proposons en conséquence de faire ressortir ici plusieurs inexactitudes contenues dans cette réponse.

1. On ne peut établir aucune contradiction entre les données du brevet anglais n° 8335 (1897) et celles du brevet français ; il n'y est pas question des aminophénols ou de leurs acides carboxylés, et par conséquent il n'y est pas fait mention de l'acide aminosalicylique. On connaît fort bien la différence qui existe entre les acides aminocarboniques et aminooxycarboniques d'une part et l'acide péri-aminonaphtolsulfonique de l'autre, relativement au pouvoir copulateur en milieu acide. Il est facile par exemple en liqueurs acides de combiner l'acide diazobenzoïque avec l'acide H — brevet allemand 95757 — tandis qu'il n'est pas possible de le faire pour l'acide diazosalicylique avec l'acide K, qui est pourtant doué d'une énergie copulative beaucoup plus considérable. Du reste, dans les données du brevet anglais, les substances diazotables destinées à être combinées avec l'acide K sont scrupuleusement détaillées ; ce sont : l'aniline, l'α-naphtylamine, la paranitraniline, l'acide amino-benzylsulfonique, l'acide sulfanilique. Les soit-disant « prétentions exagérées à la mode » n'existent donc nullement dans notre brevet.

2. Dans sa première critique, le collaborateur de la *Chemiker Zeitung* parle de quantités considérables d'un colorant monoazoïque qui se trouvent mélangées au vert au chrome breveté A. L'auteur de cette assertion sait aussi bien que nous qu'il n'existe aucun colorant monoazoïque bleu susceptible de se former dans la préparation du vert au chrome breveté ; il doit donc avoir en vue un autre produit que celui dont il se sert pour sauver son opinion préconçue.

3. On ne comprend pas de quelle manière le rapporteur en question peut déduire des chiffres de Elbel que « l'aniline appartient aux composés qui, au sens de Kalle, ne se copulent avec l'acide **1. 8** aminonaphtol **4. 6** disulfonique ni à la première ni à la seconde place ». Nous ne pouvons voir encore ici qu'une tentative destinée à faire sortir la discussion de sa voie normale, c'est-à-dire de la mettre en dehors de ces deux questions essentielles : 1° L'acide diazosalicylique peut-il être industriellement copulé avec l'acide K ? 2° Le vert au chrome breveté est-il un produit homogène ?

4. Le Dr Elbel a profité du même droit que d'autres auteurs impartiaux, tels que Friedlaender, H. Erdmann, G. Schultz, lorsqu'il a appelé acide K l'acide aminonaphtol disulfonique. En formulant une critique aussi puérile, le rapporteur prouve combien il s'efforce de sortir des lignes qui doivent faire l'objet de la polémique et qui ont été tracées au paragraphe précédent.

5. Puisque le collaborateur de la *Chemiker Zeitung* admet qu'aucun colorant bleu n'est mélangé intentionnellement au vert breveté au chrome et qu'aucune matière colorante monoazoïque bleue n'est susceptible de prendre naissance dans la réaction, comment peut-il prétendre que le vert au chrome breveté n'est pas un produit homogène parce qu'il contient un colorant bleu ? Il découle de ces considérations que ce n'est pas nous qui cherchons à nier les faits et que c'est plutôt le rapporteur qui, pour justifier une première critique irréfléchie, maintient « obstinément » des prétentions insoutenables et s'efforce tout aussi « obstinément » de faire dévier la discussion par des remarques d'ordre secondaire. Nous continuons à maintenir que notre vert au chrome breveté est une matière colorante homogène, et si notre détracteur veut décliner son nom, nous sommes prêts à faire régler le différend à nos frais par un spécialiste réputé et impartial, et à faire insérer les résultats de l'expertise dans les colonnes de ce journal.

Notre collaborateur nous communique la réponse suivante :

La maison Kalle et Cie se plaint de nouveau que le nom du rapporteur ne figure pas au bas de son article. Qu'il nous soit permis de lui faire observer en peu de mots qu'il s'agit ici d'une affaire où les personnalités n'entrent pas en ligne de compte. Il est vraiment surprenant que la maison Kalle et Cie semble ignorer qu'il n'est pas d'usage dans les rédactions de journaux de répondre à de telles sommations. Du reste, nous n'avons jamais insisté de notre côté sur les omissions antérieures de la maison Kalle et Cie. Celle-ci trouve bon, en effet, d'observer le silence le plus absolu sur l'explication que nous l'avons mise en demeure de fournir, et qui concernait l'origine des chiffres fournis par elle sur la copulation de l'acide aminosalicylique avec l'acide **1. 8** aminonaphtol **4. 6** disulfonique. Nous avons déjà expliqué en temps et lieu que des données précises relatives à ces valeurs étaient absolument indispensables. Nous persistons, comme cela va sans dire, dans nos exigences à cet égard. Il est bien permis d'engager une discussion sur des chiffres dont l'origine est aussi obscure. Nous ferions preuve vraiment de trop de complaisance en considérant ces données comme vérifiées et en acceptant l'argumentation de la maison Kalle et Cie. La démonstration scientifique que nous exigeons et qui a été jusqu'à présent éludée, établira qui a raison dans cette affaire, ou de la maison Kalle et Cie avec sa phrase fondamentale : « L'acide aminosalicylique ne se copule avec l'acide **1. 8** aminonaphtol **4. 6** disulfonique ni à la première ni à la seconde place », ou du rapporteur avec sa « première critique irréfléchie » qu'il persiste à maintenir et à laquelle personne ne saurait reprocher une tendance provocatrice à l'égard de la maison en question.

Nous pourrions nous en tenir à ces considérations et terminer ici notre réplique. Mais nous jugeons bon de rectifier encore quelques tours de phrase de MM. Kalle et Cie. Le mot précaution relatif à la non-publication de notre nom est injuste et de mauvais goût ; nous ne pouvons admettre qu'on applique à d'autres une mesure qui vous est propre, ainsi que nous aurons l'occasion de le faire ressortir plus loin.

Notre remarque que l'aniline, d'après les chiffres de Kalle et Cie, paraît appartenir aux substances se copulant mal avec l'acide **1. 8** aminonaphtol **4. 6** disulfonique, ne restera sans doute incompréhensible que pour la maison Kalle et Cie. Si l'on admet que l'aniline appartient aux composés se copulant bien avec l'acide **1. 8** aminonaphtol **4. 6** disulfonique, et si l'on a combiné 34 gr. 1 de cet acide avec les quantités équimoléculaires d'aniline et d'acide aminosalicylique, on doit obtenir déjà 40 grammes de matière colorante aniline + acide **1. 8** aminonaphtol **4. 6** disulfonique, abstraction faite de l'augmentation de poids due à la seconde copulation. On ne peut pas prétendre, en effet, qu'il soit possible d'effectuer une séparation quantitative du colorant monoazoïque

Digitized by Google

et du colorant disazoïque, et que le poids de 30 grammes corresponde à ce dernier. Il est hors de doute qu'on ne saurait considérer ce poids comme une preuve analytique à l'appui de la copulation de l'acide aminosalicylique avec l'acide 1. 8 aminonaphtol 4. 6 disulfonique. La maison Kalle et Cie fera bien de chercher une meilleure manière de se défendre.

En ce qui concerne la prétention réitérée que le vert au chrome breveté A est une substance absolument homogène, nous trouvons que cette affirmation commence à devenir fastidieuse. Le vert au chrome breveté A renferme sans aucun doute ou renfermait, il y a moins de huit semaines en tous cas, un colorant secondaire bleu rougeâtre.

Il ne nous appartient pas de rechercher l'origine de cette impureté. Il nous suffit de constater qu'elle existe dans le vert au chrome breveté A, et que ce fait est contesté par la maison Kalle et Cie. Nous n'avons pas mission de rechercher si ce produit accessoire provient naturellement d'une manière de procéder particulière à la fabrique en question, ou s'il est additionné après coup au vert breveté A. Nous tenons en tous cas à protester contre la logique étrange de MM. Kalle et Cie, suivant laquelle nous aurions reconnu l'unité du colorant en cause en consentant à admettre, suivant leurs déclarations, que ce produit n'avait pas subi de manipulation ultérieure. Il est certain que nous n'eussions pas accepté une telle explication si nous avions pu prévoir de la part de nos contradicteurs une interprétation de nos pensées aussi fantaisiste. Nous consentons à accepter l'arbitrage offert par la maison Kalle et Cie et à nous en remettre à l'appréciation d'un expert appartenant soit à l'industrie, soit à une Université ou à une École technique allemande. La maison Kalle et Cie se chargera, le cas échéant, de faire procéder à la prise d'échantillon par-devant notaire, à fournir à l'expert ainsi qu'au rapporteur un flacon scellé renfermant la matière colorante en question, et à en déposer un autre semblable à la rédaction de la *Chemiker Zeitung*. Ces différents spécimens devront être prélevés sur un seul et même produit portant la date exacte de sa fabrication.

Les remarques consignées au paragraphe 1 précédent peuvent laisser libre carrière à l'appréciation. Mais nous ne serons pas en tout cas assez imprudent pour donner une seconde fois crédit aux assertions de la maison Kalle et Cie. Si, dans sa revendication de brevet, cette dernière a réellement eu en vue le seul acide aminobenzoïque, pourquoi, au lieu de mentionner uniquement celui-ci, parle-t-elle des acides aminocarboniques en général ? Du reste, en ce qui concerne le brevet en question, nous avons déjà expliqué que le but de la maison Kalle et Cie était de rattacher au brevet anglais 8335 (1897) le plus grand nombre possible de matières colorantes. On pourrait recommander en cette occurrence à MM. Kalle et Cie de lire plus attentivement ce qu'ils ont sous les yeux. Notre remarque relative à des « prétentions exagérées » se rapportait à d'autres brevets au sujet desquels nous sommes prêt à démontrer à Kalle et Cie le bien fondé de nos réflexions.

Quant à nos appréciations sur la dénomination d'acide de Kalle adoptée pour l'acide 1. 8 aminonaphtol 4. 6 disulfonique, elles paraissent être extrêmement désagréables à ces messieurs de Briebrich ; ils essayent de glisser adroitement sur ce point délicat en expliquant qu'ils n'ont fait que suivre l'exemple de Friedlaender, Erdmann et Schultz. Nous voudrions bien savoir si ces chimistes ont donné leur nom à un acide étranger utilisé dans l'industrie des matières colorantes. Cette manière de procéder est une spécialité de MM. Kalle et Cie qui ont décoré du nom de Kalle un acide qui ne leur appartient pas et qui n'a pas été découvert par eux. La chimie compte encore une série d'acides non baptisés auxquels nous souhaitons que le sort soit propice. Il existe à cet effet un grand nombre de jeunes savants qui brûlent de marcher sur les traces de la maison Kalle et Cie en parant de leur nom ces diverses combinaisons, dans le but d'enrichir d'expressions sonores la monotone nomenclature chimique.

Et maintenant, quelques mots encore, MM. Kalle et Cie. Parmi les nombreuses matières colorantes figurant dans votre prix courant se trouvent trois marques de « Bleu Sedan » que, dans le n° 22 de la *Revue générale des matières colorantes*, année 1898, page 400, et par crainte du chauvinisme de vos clients français, vous prétendez audacieusement ne pas vendre, et à propos desquelles vous affirmez qu'il doit y avoir confusion avec quelque autre matière colorante. Vous oubliez que l'on vous offre, dans le n° 23, page 432, de cette même *Revue générale des matières colorantes*, de prouver l'inexactitude de vos assertions, soit par une de vos notes stipulant la vente d'une certaine quantité de « bleu Sedan », soit par votre prix courant dont le contenu est à la connaissance du plus modeste de vos employés. Faut il qualifier comme elle le mérite, et comme chacun le fait du reste, une telle manière de procéder ? Nous ne nous y résoudrons pas, et quoique nous ne craignions point de suivre nos contradicteurs sur le terrain qui leur est cher, nous nous en abstiendrons au moins pour le moment.

Pour terminer enfin la discussion, nous tenons encore à déclarer à la maison Kalle et Cie que le correspondant de la *Chemiker Zeitung* est un homme qui a son jugement personnel, et qui n'a jamais reçu, ni ne recevra jamais d'instruction de personne, pas même de la maison Kalle et Cie, pour en adopter un autre.

Les deux parties ayant été entendues dans cette affaire, la rédaction de la *Chemiker Zeitung* déclare close, pour ce qui la concerne, la polémique engagée.

Mais cette polémique continu dans la *Farber Zeitung* du 15 novembre qui publie les deux articles suivants :

A propos de l'homogénéité du vert au chrome breveté A, par M. **P. FRIEDLAENDER.** (*Fab. Zeit.* 1899, p. 357). — Il n'y a plus guère aujourd'hui que le petit teinturier qui se délivre auprès des fabricants de couleurs du souci d'obtenir des nuances déterminées ; il n'en est pas de même du coloriste, qui, théoriquement éduqué, doit se rendre compte avec quoi il teint. Celui-ci ne sera pas précisément bien chaud pour le produit nouveau qui lui est présenté, s'il vient à découvrir qu'il n'est pas homogène, mais fortement « cuisiné », et qu'il se compose d'un mélange de différents colorants ; il sera alors plutôt disposé à le discréditer d'emblée. Aussi les fabricants tiennent-ils compte, dans la mesure du possible, de ces exigences pour des colorants homogènes purs, et l'époque est passée où l'on vendait, par exemple, en quantité du « bleu d'indigo » mélangé de vert et de violet. Mais jusqu'à quel point peut-on raisonnablement prétendre à l'homogénéité d'un colorant? Ceci dépend évidemment

Digitized by Google

beaucoup de sa nature. Le nombre des colorants *presque chimiquement purs* qui se trouvent dans le commerce est limité, ce sont ceux de bonne cristallisation, tels que le vert malachite, le violet cristallisé et produits analogues. La majeure partie est précipitée d'une solution aqueuse, simplement par le sel de cuisine; elle contient donc celui-ci et généralement encore de petites quantités d'impuretés diversement teintées, ce qui est le cas, notamment, pour les couleurs azoïques qui sont formées de plusieurs composants. Mais, en général, ces mélanges sont si minimes qu'on est fondé à parler d'une pureté, c'est-à-dire d'une homogénéité au *sens technique*, car les additions faites volontairement se reconnaissent facilement. Les méthodes employées dans ce but sont connues : insufflation de la poudre colorante sur du papier-filtre humide, ou saupoudrer dans de l'eau, de l'acide sulfurique concentré, etc., ou bien encore laisser absorber la solution par du papier-filtre (Goppelsrœder). Apparemment, ces expériences donnent un résultat non équivoque. Néanmoins, un examen superficiel peut donner lieu ici à des erreurs; il vient justement de produire une controverse entre la maison Kalle et Cie et un rédacteur de la *Chemiker Zeitung* (qui certainement touche de près la concurrence) au sujet de l'homogénéité du vert patenté au chrome A. Celui-ci prétend — avec un acharnement regrettable et sans raisons — que ce colorant serait mélangé, intentionnellement ou non, d'un colorant bleu. Je trouve que le vert patenté au chrome A (1) est, techniquement, absolument homogène et qu'il contient tout au plus des traces d'un colorant (monoazoïque) rouge-fuchsine qui sont sans influence aucune sur les teintes.

Il est certain que les propriétés du vert patenté au chrome sont telles qu'un examen superficiel peut conduire à des erreurs. Si on répand le colorant dans de l'eau ordinaire (un peu calcaire), les particules qui se précipitent tirent des filaments verts, mais s'auréolent au fond d'un *rouge brun*. Après quelque repos, on voit aussi dans le liquide des filaments *bleus*, ce qui ne donne absolument pas l'impression d'un mélange. Le phénomène est pareil si on insuffle le produit sur du papier à filtre ordinaire humecté : on constate quelques mouchetures *brunes* à côté du vert qui domine. Ce phénomène déjà expliqué repose sur la sensibilité connue de presque tous les colorants azo d'acide salicylique pour les sels de chaux avec lesquels aussi le vert patenté au chrome A donne un précipité insoluble allant du rouge brun au violet brun. Elle est si grande qu'elle peut parfaitement servir pour révéler la présence de la chaux dans le papier-filtre ordinaire. Une solution chaude (bleue) du colorant accuse une zone rouge prononcée en dedans et au bord de la bleue; ce phénomène disparaît avec du papier et de l'acide.

L'apparition de filaments bleus et verts provient en revanche d'une autre cause moins connue. Il y a toute une série de colorants qui peuvent être précipités de leur solution (pas sous toutes conditions) en une forme sous laquelle, après filtrage et séchage, ils se divisent dans l'eau froide si finement qu'ils donnent l'impression absolue d'une véritable solution. Ainsi la combinaison de benzidine + 2 molécules sel R donne à froid une solution filtrable complètement à clair de nuance bleu pur; à l'ébullition, la nuance vire en violet rouge et ne revient au bleu que progressivement après un repos à froid. Cette différence de coloration, bien que pas aussi frappante, mais cependant nettement remarquable, existe aussi entre les solutions froides et chaudes du noir diamant et du vert diamant; le vert patenté au chrome A se comporte de même : à froid, on obtient une « solution » verte qui se transforme au repos et immédiatement à l'ébullition en bleu. Ces sortes de solutions froides semblent n'être que de fines suspensions de colorant cristallin ; elles ont une autre teinte suivant qu'on les examine de haut ou par transparence. Ce phénomène est surtout remarquable pour le vert patenté au chrome A. Si on verse goutte à goutte la solution verte dans de l'eau distillée, les filaments colorants et les nuages n'apparaissent verts que par transparence; vus de haut, ils sont rouge brun, la solution réelle bleue n'accuse ici aucune différence. Je crois que la non-résistance connue au fer chaud de beaucoup de bleus pour coton azoïques, qui rougissent sur la fibre à la chaleur, repose sur un principe analogue. (Il est à peine besoin de faire remarquer qu'il faut prendre de l'eau distillée pour ces essais : autrement il en résulterait, en versant la solution bleue, un précipité brun rouge du sel de chaux.)

Cette propriété ne peut naturellement pas controuver l'exactitude de l'essai de capillarité de Goppelsrœder, que j'ai toujours trouvée jusqu'ici vraie, si on le fait avec la solution bleue et du papier-filtre pur. Le colorant se montre ici comme étant homogène et on n'a pu découvrir pour un échantillon que des traces de rouge, probablement d'un dérivé monoazo de l'acide K, mais qui, comme j'ai pu m'en convaincre en faisant des mélanges, ne peuvent donner au total que de très petites fractions de 1 p. 100.

Sur les propriétés de copulation de l'amino-naphtoldisulfo-acide K et sur le vert patenté au chrome A de la maison Kalle et Cie, à Biebrich-sur-le-Rhin, par le professeur Dr **H. ERDMANN.** Communication du laboratoire d'enseignement de chimie appliquée à Halle (*Farber Zeitung*, 1899, p. 358). — Après avoir reçu pour ma collection technique, de la fabrique de couleurs d'aniline Kalle et Cie, le 27 septembre 1898, des échantillons teints et nature de son vert patenté au chrome A, cette maison m'a rappelé, dans une lettre du 2 octobre 1899, ce colorant paru l'année dernière et, me signalant la controverse qui vient de se produire dans la *Chemiker Zeitung*, (1) m'a demandé de lui fournir, d'après mes propres expériences, un rapport sur la préparation et les propriétés du *Vert patenté au chrome A*, ainsi que sur quelques questions connexes. J'ai d'autant mieux acquiescé à cette demande que des expériences faites précédemment m'avaient familiarisé avec le sujet. Comme les résultats que j'ai obtenus au point de vue scientifique sont publiés d'autre part, je me bornerai ici à résumer de mes données positives ce qui paraît indispensable à l'éclaircissement des points en litige.

La matière première la plus importante pour l'ob-

(1) J'ai obtenu des résultats identiques en essayant des échantillons que je dois à l'amabilité de maisons de teinture autrichiennes (de novembre et décembre 1898) et d'autres venant de la maison Kalle et Cie. J'ai composé aussi moi-même le produit et ai trouvé absolument confirmées les assertions du Dr Elbel (*Chemiker Zeitung*, 1899, p. 618), sur quoi je reviendrai en détail à une autre place.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1899, n° 35, p. 383; n° 42, p. 446; n° 61, p. 628; n° 73, p. 739; voy. aussi le n° 78, p. 822, note.

Digitized by Google

tention du *Vert patenté au chrome* et autres colorants du même groupe est le 1-amino-8-naphtol-4-6-disulfoacide dont j'ai déjà parlé (1) ou l'amino-naphtoldisulfo-acide K. Cet acide K a la particularité individuelle de se combiner facilement même en solution acide avec certains diazoïques en formant des colorants monoazoïques qui, soumis, dans des conditions favorables, à l'action d'une deuxième molécule d'un diazoïque, se transforment en colorants diazoïques. Jusqu'à l'année dernière, on ne savait rien de la façon dont se comportent les diazophénols, particuliers sous maints rapports, et leurs acides carboniques vis-à-vis de l'acide K. C'est alors que la maison Kalle et Cie déclare, dans le brevet français n° 282619 du 2 novembre 1898, que les colorants de l'acide K, contenant le reste d'acide salicylique, ne peuvent s'obtenir techniquement d'une façon normale que si on combine l'acide diazosalicylique d'abord avec α-naphtylamine (soit avec 1-6 ou 1-7 naphtylaminesulfo-acide), diazote de nouveau et copule alors avec l'acide K ou ses colorants monoazoïques.

Ce brevet indique comme non praticable techniquement une copulation directe d'acide diazosalicylique avec l'acide K ou ses colorants monoazoïques. A ceci, il a été prétendu, d'un autre côté, d'abord que le procédé de Kalle ne s'effectuait pas sans difficultés (2); il est vrai qu'on admettait bien ensuite dans un deuxième article qu'on obtient d'après le brevet français 282619 un produit homogène (3), mais on prétend en même temps qu'aussi la copulation directe, faite avec soin, d'acide diazosalicylique avec l'acide K n'offre aucune difficulté.

Afin d'examiner ces indications contradictoires, j'ai fait alors les essais comparatifs suivants, dans des conditions de similitude absolue.

I. — J'ai copulé le colorant monoazo, obtenu en solution acide de l'acide K avec 1 molécule d'aniline diazotée, en liqueur alcaline :

a. Avec acide diazosalicylique.

b. Avec le produit de combinaison diazoté provenant de l'α-naphtylamine et acide diazosalicylique.

II. — J'ai versé 1 molécule d'aniline diazotée dans une solution alcaline sodique :

a. Du produit de combinaison obtenu en liqueur acide d'acide diazosalicylique avec l'acide K.

b. Du produit de combinaison obtenu en liqueur acide d'α-naphtylamine-azo-acide salicylique avec l'acide K.

Je séparai par précipité les colorants polyazoïques formés des sous-produits, ce qui se fit très aisément (4), puis, après les avoir pressés, je les fis sécher jusqu'au poids constant et les pesai. Pour déterminer la force colorante, je fis des teintures à 2 °/₀ sur laine avec addition de 10 °/₀ sulfate de soude, 4 °/₀ acide acétique (1/10) et 2 1/2 °/₀ acide sulfurique, en corrigeant les rendements en conséquence. J'ai chromaté les doubles des teintures avec 0,8 °/₀ bichromate de soude.

Voici les rendements pratiques en colorants polyazoïques de l'acide K, en pourcentages du rendement théorique :

	Ia.	*Ib.*	*IIa.*	*IIb.*
Pesé directement.....	52 °/₀	82 °/₀	12 °/₀	57 °/₀
Différence.....	30 °/₀		45 °/₀	
Corrigé.....	52 °/₀	90 °/₀	13 °/₀	57 °/₀
Différence..	38 °/₀		44 °/₀	
Teinte chromatée.....	45 °/₀	90 °/₀	14 °/₀	57 °/₀
Différence..... .	45 °/₀		43 °/₀	

En ce qui concerne les teintes chromatées, les plus intéressantes au point de vue pratique pour les colorants d'acide salicylique, le rendement en colorant augmente de 45 p. 100 par la déviation intermédiaire d'un reste de naphtylamine entre l'acide salicylique et l'acide K; bien entendu en pourcentages de la théorie, en tenant compte du poids additionnel dû à l'α-naphtylamine employée, soit de son acide sulfo. Le rendement absolu en colorant, calculé pour la même quantité d'acide K employé, est, d'après le procédé du brevet français n° 282619, du triple au sextuple de la quantité obtenue par copulation directe avec acide diazosalicylique.

L'historique du procédé de Kalle comporte encore cette remarque que les colorants, obtenus par les essais *Ib* et *IIb*, se révèlent comme étant homogènes aussi bien à l'épreuve capillaire que par l'insufflation ou le poudrage. Le résultat de la teinture est ainsi également concordant; on ne remarque dans les bains de *Ib* et *IIb*, les teintes achevées, aucune trace d'un colorant rouge, tandis que les bains de teinture de *Ia* et notamment de *IIa* contiennent encore abondamment un colorant rouge. Le colorant *Ib* s'est révélé, dans ses réactions et teintes, comme absolument identique au *Vert patenté au chrome A* qui m'a été envoyé en son temps comme échantillon par la maison Kalle et Cie. J'appuierai particulièrement sur ce fait que cet échantillon, qui provenait d'une des premières grandes parties du colorant qui ont été livrées au commerce, s'est montré aussi comme absolument homogène et ne contenait notamment aucune trace d'un produit « bleu rougeâtre ». Pour ceux qui cherchent une explication du « produit bleu rougeâtre » qui revient toujours dans l'argumentation, exacte parfois, du Dr Elbel dans la *Chemiker Zeitung* (1), je ferai remarquer que le *Vert patenté au chrome A* donne un sel de chaux basique, excessivement peu soluble et très caractéristique qui, par addition d'un peu de solution de dicarbonate de calcium et de solution de gypse à la solution du vert patenté au chrome A, se précipite en légers flocons à reflet bleu rougeâtre. Ces flocons irisants se forment aussi naturellement si on répand le vert patenté au chrome A dans de l'eau de puits ou sur du papier buvard ordinaire qui renferme de la chaux.

Conclusions. — 1° L'acide diazosalicylique ne se copule pas d'une façon satisfaisante au point de vue technique en solution acide avec l'acide amino-naphtoldisulfo K.

2° L'acide diazosalicylique ne se copule pas en colorants disazoïques, d'une façon satisfaisante au point de vue technique, avec les colorants *o*.-amino-azoïques dérivés de l'acide K, diazobenzène, etc.

3° Les réactions indiquées en 1 et 2 s'effectuent d'une façon satisfaisante au point de vue technique, si l'on emploie, à la place de l'acide diazosalicylique, sa combinaison avec α-naphtylamine ou les α-naphtyl-

(1) *Progrès de l'industrie tinctoriale en 1897* (*Chemische Industrie*, 1898, n° 24, p. 523).

(2) *Chemiker Zeitung*, 1899, p. 383.

(3) *Chemiker Zeitung*, 1899, p. 447.

(4) Pour les essais *Ia* et *IIa*, de grandes quantités de colorant monoazoïque rouge facilement soluble sont restées dans la solution; pour les essais *Ib* et *IIb*, il n'est pas résulté de sous-produits colorés en quantité appréciable quelconque.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1899, p. 628, 740.

Digitized by Google

aminesulfo-acides de Clève, dans l'esprit du brevet français n° 282619.

4° Les colorants obtenus d'après le procédé du brevet français n° 282619 s'obtiennent en réaction normale et sont homogènes.

5° Le colorant qui se trouve dans le commerce sous le nom de *Vert patenté au chrome A* est obtenu par la maison Kalle et Cie d'après le procédé du brevet français n° 282619 et est homogène.

Halle-s.-S., le 20 octobre 1899.

INDIGO. — D'après un rapport de M. Millwarp (*The Dyer*, août 1899, 113), on estime que la prochaine récolte d'indigo sera bien inférieure à la moyenne (80 °/₀ environ de la récolte habituelle), c'est-à-dire une des plus mauvaises des vingt dernières années. La cause principale est l'abondance des pluies dans les districts producteurs d'indigo; certains planteurs ont aussi abandonné la culture, ne trouvant pas les prix rémunérateurs.

Les stocks à Londres sont actuellement de 11 670 caisses contre 16 333 en 1898 et 20 625 en 1897.

TEINTURE DES FEUTRES pour chapeaux en noir, par M. **EMIL FRANKL** (*Färber Zeitung*, 1899, p. 207). — L'auteur recommande pour cette teinture un mélange de noir naphtylamine 4B et de bleu noir naphtol de Cassella. Cette teinture est tout à fait solide à l'air et à l'eau et ne laisse rien à désirer, spécialement pour l'apprêt mat anglais. Si le noir déchargeait par un traitement à l'eau chaude, ce serait un signe que l'on a employé trop peu d'acide et que le colorant n'a pas été fixé. Il faut donc prendre suffisamment d'acide sulfurique pour que les bains soient complètement épuisés à clair; il en faut pour cela au moins 5 °/₀; pour les feutres mous, 3 à 4 °/₀ suffisent. Dans ce mode de travail, les feutres sont teints absolument à fond et présentent l'avantage de rester mous, car l'excès de mordant non fixé qui durcit les feutres tombe ultérieurement au lavage. Le procédé de teinture est le suivant.

Après avoir été bien imbibés dans l'eau bouillante, les feutres, foulonnés à l'alcali, sont teints avec 5 °/₀ d'acide acétique et 10 °/₀ de sulfate de soude cristallisé, ainsi que la quantité de colorant nécessaire. On monte de 38° C. au bouillon en 1/2 heure environ. Après ce temps, les feutres sont généralement teints à fond. On ajoute alors pour épuiser le bain, en plusieurs portions, de 5 à 6 °/₀ d'acide sulfurique étendu préalablement avec de l'eau et fait bouillir jusqu'à complet épuisement.

TEINTURE DES TISSUS DE VÊTEMENTS MI-LAINE (Sur le choix des colorants à employer dans la) en noir, bleu et brun, par M. **WILLY IMPERATORI** (*Farber Zeitung*, 1899, p. 221). — L'auteur cherche à faire un choix parmi la quantité innombrable de colorants recommandés par les fabriques de couleurs pour teindre en un seul bain les tissus mi-laine, mi-coton.

Pour noir, à côté des deux marques B et BB du noir mi-laine de la B. A. S. F. qui, teintes seules ou mélangées ensemble, donnent d'excellents résultats, il faut aussi recommander pour noir foncé, comme très bon et plus solide à la lumière, le noir oxydiamine BM de Cassella avec addition d'un peu de chrysophénine de Bayer. Pour obtenir un noir bleuâtre, le noir mi-laine S de Cassella est plutôt à recommander comme donnant une nuance beaucoup plus bleue. Ces noirs de Cassella présentent sur ceux de la Badische l'avantage d'être meilleur marché et plus solides à la lumière. Pour nuancer la laine, s'il y a lieu, on emploiera le noir Palatin (B. A. S. F.) et les noirs naphtylamines de différentes marques (Cassella).

Le noir mi-laine S mentionné plus haut peut également bien s'employer pour nuances bleues, en combinaison avec le bleu oxamine RX (B. A. S. F.), la sulfocyanine GR extra (Bayer) ou le bleu oxamine RX. Vers 50° C., ce dernier colorant ne teint pour ainsi dire pas la laine, tandis qu'il tire fortement sur coton; par contre, à 90° C., il les teint assez également tous deux. Il présente l'avantage d'être riche comme colorant, mais donne des tons rougeâtres, inconvénient auquel on peut remédier par addition de bleu oxamine B. Sur laine, la sulfocyanine fait tirer davantage la nuance vers le vert. Avec :

3,75 °/₀ noir mi-laine S,
0,7 °/₀ bleu oxamine RX,
0,3 °/₀ — — B,
1,0 °/₀ sulfocyanine GR extra.

on obtient une belle teinte bleue bien nourrie. L'addition d'acide ou de violet formyl n'est pas nécessaire, la nuance étant suffisamment vive.

Pour les nuances brunes, le brun diamine M de Cassella est particulièrement indiqué. Sa nuance rougeâtre peut être facilement virée au jaune par l'addition d'une petite quantité de catéchine diamine G. Comme colorants jaunes destinés à être employés en mélange, il faut citer la chrysophénine (Bayer), le jaune coton R (B. A. S. F.), les jaunes solides diamine A et B (Cassella), etc. Pour nuancer la laine, on aura les noirs naphtylamine et palatin, le jaune indien, le jaune azo, le jaune azo acide et au besoin l'orangé N (B. A. S. F.) ou l'orangé IV (Cassella), ces derniers s'employant de préférence pour les bruns tirant déjà sur l'olive.

La formule suivante donne sur tissus mi-laine mi-coton un brun jaunâtre bien nourri :

2,5 °/₀ brun diamine M,
0,5 °/₀ diamine catéchine G,
2,0 °/₀ noir oxydiamine BM,
0,4 °/₀ noir palatin 4B,
2,3 °/₀ chrysophénine.

Si après teinture le coton paraissait être resté trop clair, on raffleurera avec le noir direct VT (Bayer), en teignant à la machine à laver 3/4 heure à 20-25° C. avec addition de 10 °/₀ sulfate de soude et 2 °/₀ d'acide acétique.

IMPRESSION sur filés de coton en écheveaux, par M. **EDW. GRUENE** (*Farber Zeitung*, 1899, p. 253). — L'auteur ne s'occupe ici que de l'impression à la machine sur filés de coton. Les machines qu'il emploie sont de la construction de la maison Donath frères à Chemnitz et comportent trois types principaux dont il donne la description sommaire. La machine n° 1 est destinée à l'impression à une couleur et réservée plus particulièrement pour dessins fins (1/2 à 15 mm.); la machine n° 2 sert pour l'impression de dessins plus larges à une ou plusieurs couleurs, et enfin la machine n° 3, spécialement construite pour l'impression à plusieurs couleurs, peut se prêter à de multiples combinaisons. Les rouleaux employés par ces machines sont à volonté en bronze, bronze phosphoreux, ébonite ou papier ;

Digitized by Google

ceux en ébonite sont à préférer à cause de leur résistance aux alcalis et aux acides.

Les couleurs d'impression sont à peu de chose près les mêmes que celles employées dans l'impression des tissus, sauf qu'elles doivent être généralement tenues plus minces. Celles destinées à la machine n° 1 doivent être épaissies davantage que celles employées aux machines n°s 2 et 3. En ce qui concerne les deux dernières machines, il y a également lieu de tenir compte de la grosseur du fil et on doit, pour obtenir une également bonne pénétration de la couleur, épaissir davantage pour les gros numéros que pour les numéros fins.

M. Gruene donne ensuite quelques recettes dont nous extrayons les principales :

Pour machine n° 1 (dessins fins) :

Rouge :

1 k. amidon de riz.
8 l. eau.
1/2 k. léiogomme.

D'autre part on dissout :

130 gr. safranine G extra (B. A. G.).
30 gr. auramine O (B. A. S. F.).
dans 2 l. eau.
et 500 l. acide acétique.

Fait bouillir et filtre.

Puis on mélange avec l'épaississant et cuit 40 minutes.

On laisse refroidir, puis ajoute :

600 c.c. solution tannin-glycérine.

Traitement : Imprimer, vaporiser 3/4 d'heure à 1 k. pression et passer à 50° C. dans le bain suivant :

1 000 l. eau.
5 k. sel d'antimoine $SbFl^3(NH^4)^2SO^4$
1 k. 1/2 craie.

Bien manœuvrer, laisser en tas 6 à 8 heures, rincer.

Puis savonner, si nécessaire.

Noir :

25 l. campêche (100/1000).
2 1/2 k. amidon de riz.
1 1/4 k. léiogomme.

Cuire 3/4 d'heure; refroidir, puis à environ 75° C. ajouter :

850 gr. ferrocyanure de potassium finement pulvérisé.
et 850 gr. ferricyanure de potassium finement pulvérisé.

puis, à environ 45-50° C.

1 l. acide acétique 80° B.
et 1/2 l. pyrolignite de fer 20° B.

Enfin, la couleur est refroidie; on y ajoute une solution froide de :

500 gr. chlorate de soude,
dans 1 l. eau.

Avant l'impression, on ajoute au tout :

100 c.c. acétate de chrome 20° B.

Imprimer ; vaporiser 1 heure à 1 k. de pression, puis chromer 1/4 d'heure à 75° C. dans un bain contenant 2 °/₀₀ de bichromate de potasse.

Pour machine n° 2 :

Bleu :

100 gr. bleu Nil R (B. A. S. F.),
150 c.c. acide acétique 8° B.
1 800 c.c. eau.
3 l. léiogomme 200/1000.
600 c.c. glycérine-tannin.

Traitement comme pour rouge n° 1.

La solution tannin-glycérine est préparée en dissolvant à chaud :

1 000 gr. tannin.
dans 1 000 c.c. acide acétique 8°.
et 750 c.c. eau.

puis ajoutant :

250 c.c. glycérine 28° B.

COTON MERCERISÉ (Teinture du), par M. le Dr **F. KAMPE** (*Farber Zeitung*, 1899, p. 256). — Tout teinturier sait quelles difficultés présente la teinture en couleurs directes du coton pour obtenir des teintes bien unies, particulièrement dans les nuances claires. Ces difficultés sont encore beaucoup plus grandes dans le cas de la teinture du coton mercerisé, car ici le pouvoir attirant de la fibre pour la matière colorante a été considérablement exalté par le mercerisage.

Il faut autant que possible n'employer que des colorants tirant lentement, et, dans le cas de mélanges, n'associer que ceux ayant à peu près la même affinité pour la fibre. Le meilleur moyen de pouvoir faire ce choix est de considérer la solubilité, généralement les colorants ayant d'autant moins d'affinité pour le coton qu'ils sont plus solubles dans l'eau. Naturellement, dans cette détermination de la solubilité, on doit tenir compte des quantités de sulfate de soude, sel, etc., avec lesquelles doit s'effectuer la teinture. Mais beaucoup plus importantes encore sont les règles à suivre dans les manipulations du bain de teinture, en ce qui concerne son volume, sa température et les quantités de sulfate de soude et de sel ou de savon et de soude à y ajouter. Les colorants tirent d'autant plus lentement et teignent par suite d'autant plus également que le bain est plus étendu et que sa température est plus basse, qu'on y ajoute moins de sels neutres et plus de sels alcalins. Les limites dans lesquelles on peut faire varier ces facteurs sont toutefois assez restreintes. On peut déjà, il est vrai, pour certaines teintures foncées sur mercerisé, travailler avec les mêmes quantités de bain, sulfate de soude, soude, etc., que dans le cas de non-mercerisé, pourvu toutefois qu'on entre à basse température et qu'on l'élève ensuite lentement et progressivement, et qu'on ait fait un choix attentif des colorants employés ; mais cette simplification n'est pas applicable à toutes les nuances, particulièrement aux nuances claires.

L'emploi souvent préconisé de phosphate de soude, d'huile pour rouge, de silicate, de borax, etc., ne donne pas de résultats autres ou meilleurs que celui du sulfate de soude, sel, soude et savon, pas plus qu'il ne simplifie le travail ou en diminue le prix de revient. L'une ou l'autre de ces additions a quelque influence, il est vrai, sur certains colorants, mais on peut, dans la plupart des cas, en éviter l'emploi. Le sulfate de soude cristallisé est le seul à employer, le sel calciné du commerce présentant de telles variations dans sa composition qu'il est tantôt alcalin et tantôt acide.

Digitized by Google

Les filés à teindre en nuances très claires, comme crème, bleu ou rose pâle, etc., sont à traiter comme suit :

On chauffe à 40° C. le bain dont le volume doit être 40 à 50 fois le poids de la marchandise, et on y ajoute suffisamment de savon de Marseille (ou de soude dans le cas d'eaux calcaires), pour que la réaction en soit nettement alcaline ; on entre et manœuvre les filés 10 à 15 minutes ; on sort, verse le colorant préalablement dissous en le filtrant à travers un tamis de crin, rentre à nouveau et manœuvre dans le bain sans interruption jusqu'à la fin de la teinture.

Pour arriver au but proposé, il est important d'employer plus de matière colorante qu'il n'est nécessaire et en aucun cas on n'ajoutera du sel ou du sulfate de soude, pas plus que la température initiale ne doit dépasser 40° C. Il est même préférable de la maintenir plutôt un peu en dessous de cette température. Cela nécessite, il est vrai, l'emploi d'un peu plus de colorant, mais diminue d'une manière sûre les chances d'inégalités dans la teinture. Si la teinture a été faite sur bain de savon, on peut supprimer le rinçage final. On cherche la plupart du temps à donner aux filés mercerisés un toucher analogue au craquant de la soie ; on l'obtiendra par des passages successifs en savon et en acide ; plus ces passages seront renouvelés souvent, meilleur sera le toucher. Comme acide, l'acide acétique est à préférer, car avec celui-ci il n'est pas nécessaire de rincer avant séchage comme dans le cas de l'acide sulfurique ; par contre, l'acide acétique exige un séchage plus énergique pour être éliminé aussi complètement que possible. Le craquant est d'autant meilleur et persiste d'autant plus longtemps que cette élimination a été plus complète.

Pour la teinture des tissus, les proportions à employer sont différentes outre que les bains sont beaucoup plus courts. On teint au jigger ou au foulard. Avec ce dernier, on ne travaille pas avec plus de 25 à 35 litres de bain pour un passage de 200 mètres de tissu de 140 de large. On travaille à froid et en milieu fortement alcalin. Enfin, ici, vient agir favorablement l'action des rouleaux exprimeurs qui, outre qu'ils répartissent également le bain de teinture sur le tissu et en rendent la teinture complète par la pression qu'ils exercent, éliminent les portions de liquide contenant en dissolution de la matière colorante qui, restant adhérentes sur certaines parties, pourraient ultérieurement donner des teintures locales plus foncées. Aussi, grâce à cette action égalisatrice des rouleaux exprimeurs, le foulard est-il la machine à recommander pour les nuances claires.

On donne d'abord deux passages en bain de savon ou de soude à 40° C. pour marchandise humide ; pour tissus secs, il faut élever la température jusqu'à 80° C. et dans ce cas, pour refroidir, on fera suivre d'un troisième passage en bain froid. On renouvelle alors le bain, ajoutant, outre le savon et la soude, environ le quart de la quantité totale de colorant nécessaire, et on donne un passage à froid ; puis on complète le bain avec les quantités voulues d'eau, de savon ou de soude et de colorant, suivant l'intensité à obtenir, et donne un second passage. On échantillonne alors, ajoute la quantité de colorant encore jugée nécessaire, outre l'eau et l'alcali voulus pour compléter le bain, et donne le troisième passage. Comme dans le cas des filés, si on travaille sur bain de savon, il est inutile de rincer. Le craquant s'obtient également comme sur filés, et pour ces passages en savon et acides on utilise le foulard.

Pour teindre au jigger, on travaille en bain plus long, mais il faut encore ici prendre les mêmes précautions qu'au foulard, car il manque l'exprimage des rouleaux. Les procédés précédemment indiqués pour des nuances tout à fait tendres sont également applicables aux nuances plus foncées, avec cette seule modification que la température du bain sera à élever s'il restait plus de colorant en solution qu'il ne s'en est fixé sur la fibre, ce que l'on reconnaîtra en comparant le tissu teint avec un échantillon du bain dans un tube à essais. Toute élévation de température détermine un accroissement d'intensité de la teinture, et par suite une diminution de la teneur en colorant du bain. On cesse d'élever la température, lorsque le colorant paraît réparti également entre la fibre et le liquide, ce qui est généralement le cas vers 60° C. Ce qui peut alors rester à obtenir comme intensité dans la nuance est à chercher dans une nouvelle addition de matière colorante. Pour des teintures plus foncées, il faudra que la répartition du colorant soit telle qu'il s'en fixe plus sur la fibre qu'il n'en reste en dissolution dans le bain, et plus la nuance à obtenir doit être intense, plus le bain doit paraître plus clair. On obtient ce résultat en élevant la température jusqu'à 80° C. et, dans le cas de teintures très foncées, en allant jusqu'au bouillon et ajoutant même du sulfate de soude ou du sel.

En ce qui concerne la température du bain de teinture, il est très important de n'entrer jamais au dessus de 40° C. et de monter progressivement et aussi lentement que possible jusqu'à la température désirée.

Si, malgré l'observation stricte de toutes ces règles, on obtenait encore des inégalités de teinture, il en faudrait rechercher la cause dans la mercerisation même du tissu, surtout si les taches présentent des contours plus ou moins nettement tranchés. Il n'est pas indifférent, en effet, de merceriser le tissu sec ou mouillé. Si le coton est traité à la soude caustique sans avoir été débouilli, il s'imprégnera plus difficilement à certaines places, ce que l'on peut déjà remarquer à ce que la fibre à ces endroits prend plus difficilement l'aspect brillant, et seulement après un temps prolongé ou sous l'action d'une pression mécanique. Ces places donneront à la teinture des taches claires ou de teintes différentes. Enfin, il peut encore se produire des taches plus foncées provenant de gouttes de soude caustique projetées accidentellement sur le tissu.

Blanchiment électro-chimique. — La maison F. Gebauer, qui utilise dans son usine de blanchiment de Charlottenbourg des électrolyseurs Kellner, a fait subir quelques modifications aux opérations électrolytiques.

Les électrolyseurs Kellner sont à électrodes bipolaires. Ces dernières sont formées de plaques de verre entourées de fil de platine-iridium. Les deux électrodes terminales de chaque appareil sont des treillis en fil de platine-iridium. La solution saline passe de l'électrolyseur dans un serpentin refroidisseur qui se trouve au-dessous, puis est ramenée dans l'électrolyseur par une pompe centrifuge en plomb durci. La circulation de l'électrolyte doit durer jusqu'au moment où ce dernier a atteint le titre voulu de chlore actif. La circulation de l'électrolyte dans le réfrigérant a pour but d'en maintenir la température entre 20 et 25° de façon à em-

Digitized by Google

pêcher la formation de chlorate de soude et de prévenir ainsi les pertes de force. Le degré de concentration de la solution saline et la durée de travail de la solution sont réglés sur le prix du sel et de la force.

D'après le Dr Otto Prelinger, les électrolyseurs Kellner employés en combinaison avec le dispositif de circulation F. Gebauer donnent d'excellents résultats.

Après trois heures d'électrolyse à 114 ampères sous 112 volts (19 HP) une solution de 650 l. à 10° B. renfermant 110 k. de sel par mètre cube contient 0,85 % de chlore actif, ce qui représente 5,5 k. de chlore pour 650 l. d'électrolyte.

En estimant le cheval-an (360 jours) à 100 francs et le prix du sel dénaturé à 5 francs les 100 k., nous aurions donc en France les prix suivants :

650 litres à 71,5 k. de sel.....Fr.	3,575
19 HP pendant trois heures.....	0,657
	4,232

Soit 4 fr. 232 les 5,5 k. Le kilogramme de chlore reviendrait donc à 0 fr. 77 non compris l'amortissement du matériel, etc.

(*L'industrie électro-chimique*, d'après le *Mercure scientifique*.)

PATE DE BOIS. — Blanchiment électrochimique. — Nous lisons dans le journal *Le Papier*, sous la signature de M. A. Navarre, les lignes suivantes :

Dès 1890, MM. Georges Bergès et Corbin n'hésitèrent pas à monter, pour le blanchiment de leur cellulose au bisulfite, les appareils de blanchiment électrique, système Hermite, alors dans tout l'éclat de leur nouveauté (1).

Quelques mois de marche, de tâtonnements et d'essais infructueux montrèrent vite la défectuosité pratique de ces appareils qui furent définitivement abandonnés après un an.

Entre temps, M. Paul Corbin, un des chefs de la maison, qui s'était adonné tout particulièrement à l'étude de l'électrochimie, avait créé un nouvel électrolyseur sur un principe tout différent de celui de M. Hermite, et le blanchiment électrique ne fut pas arrêté.

L'appareil Hermite, constitué en principe d'une série de plaques en zinc et platine reliées toutes, les premières au fil négatif, les secondes au fil positif du circuit, fonctionne à faible voltage — 5 à 7 volts — et à très forte intensité, 1 000 à 1 200 ampères. C'est là, théoriquement, un dispositif excellent, puisque, d'après la loi de Faraday, « la quantité d'électrolyte décomposé en un temps donné est proportionnelle à *l'intensité* du courant ».

Mais, en pratique, on se heurte à deux difficultés sérieuses :

La première, c'est que l'on ne peut pas utiliser pour générateurs de courants les dynamos ordinaires à haute tension et à faible intensité dont la construction est beaucoup plus simple que celle des dynamos à grande intensité et à faible voltage.

La seconde provient de ce que toutes les électrodes en platine sont jonctionnées directement au fil positif au-dessus de la cuve ; ces jonctionnements exposés aux vapeurs éminemment oxydantes qui se dégagent de l'électrolyseur en marche ne peuvent être maintenus en bon état.

C'est à ce fait qu'il faut attribuer les mécomptes de rendement qui ont frappé tous ceux qui ont mis en pratique le procédé Hermite. Cet inventeur annonçait en effet qu'un de ses appareils sous 6 volts et 1 000 ampères produirait l'équivalent de 100 k. de chlorure de chaux par 24 heures ; or, à Lancey, en marche courante, on arrivait tout juste à la moitié.

De l'expérience pratique de toute une année des appareils Hermite, M. Corbin déduisit que, pour créer un électrolyseur réellement industriel, il fallait avant tout le rendre d'un entretien facile et sûr, quitte à consentir, nominalement tout au moins, à une plus grande dépense de force. Il espérait, et l'événement lui a donné raison, compenser cette augmentation de dépense de force par la continuité et la régularité de la marche et surtout par la suppression absolue des pertes parasitaires si importantes dans les autres appareils après quelques jours de fonctionnement.

Le principe de l'électrolyseur Corbin est fondé sur ce fait bien connu que si, dans un voltamètre quelconque en fonction, on place une lame métallique entre les deux électrodes, vis-à-vis de celles-ci et sans les toucher, chacune des deux faces constitue une véritable électrode de nom contraire à celle du voltamètre qu'elle regarde. Ce phénomène se répète d'ailleurs quel que soit le nombre des plaques intercalées, et se traduit par une augmentation de voltage aux bornes à intensité constante, ou par une diminution d'intensité à voltage constant.

Ceci fait pressentir immédiatement le mode de construction de l'électrolyseur. Il est constitué essentiellement d'une cuve isolante remplie d'électrolyte, dans laquelle sont plongées deux électrodes reliées au circuit. Entre ces véritables électrodes sont suspendues une série de plaques isolées les unes des autres qui, bien que non reliées directement au circuit, forment électrodes actives d'après le principe ci-dessus. Par ce dispositif, on se trouve maître du voltage de marche, puisqu'il suffit, pour le faire varier, d'augmenter ou de diminuer le nombre des plaques intercalaires. On peut donc introduire les électrolyseurs dans toute usine ayant une simple dynamo d'éclairage, sans être dans l'obligation d'avoir une dynamo spéciale pour l'électrolyse. Mais le point saillant de l'appareil réside dans la suppression des entrées multiples de courant si difficiles à entretenir dans les appareils Hermite ou similaires. Les câbles de cuivre se relient à l'électrolyseur en dehors des cuves et à l'abri de toute détérioration ; de plus, le dégagement de l'hydrogène est complètement libre au-dessus de la cuve, et ce gaz ne s'accumule plus en mousse épaisse comme dans les appareils Hermite. Enfin, toutes les plaques sont en platine et leur entretien est nul, si on a la précaution d'inverser le courant toutes les douze heures.

Une des difficultés du nouvel électrolyseur fut d'obtenir un travail absolument uniforme dans toute la masse, de telle sorte que la plaque du milieu, par exemple, produisît un effet utile aussi grand que les plaques extrêmes. La solution fut trouvée en montant les feuilles de platine sur des cadres isolants, faisant joint parfait contre les parois de la cuve. Dans ces conditions, le courant ne peut passer qu'à travers les plaques et toutes travaillent uniformément.

Les électrolyseurs de Lancey se composent de 13 plaques de platine ; ils marchent à 120 volts sous

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1897, **1**, p. 202.

Digitized by Google

150 ampères; chacun d'eux absorbe par conséquent 25 chevaux. L'effet utile de chaque appareil en vingt-quatre heures est le blanchiment *poussé jusqu'à l'extra-blanc* de 750 k. de pâte au bisulfite. L'électrolyte consiste en une solution de sel marin pur, au titre de 2,5 Baumé. Cette solution sert indéfiniment. On compense simplement par addition de sel dans le circuit les pertes par entraînement mécanique dans les eaux de lavage de la pâte; cette perte peut être évaluée à 20 k. par 100 k. de pâte blanchie.

Si l'on veut maintenant apprécier le rendement économique d'un appareil, il suffit de chercher le poids de chlorure qui, pratiquement, produirait le même travail blanchissant que l'électrolyseur. Or, pour blanchir de la pâte au bisulfite à l'extra-blanc, il n'est pas exagéré de compter sur une consommation de 20 k. de chlorure de chaux par 100 k. de pâte. L'équivalent en chlorure de la production journalière d'un électrolyseur peut donc être évalué à 150 k. Le prix de revient de cet équivalent de 150 k. de chlorure est évidemment fonction du coût de force dont on dispose. Nous faisons le calcul pour des prix de cheval-vapeur variant de 300 fr. à 50 francs.

Force : 25 chevaux pendant 24 h. $\frac{25 \times 300 \text{ fr.}}{360} =$	20,85
Sel : 20 k. × 750 = 150 k. à 2 fr.	3 »
	23,85

Ce qui met le chlorure électrolytique à 15 fr. 80 les 100 k	15,80
Avec le cheval a 250 fr.	13,57
— 200 fr.	11,25
— 100 fr.	6,25
— 50 fr.	4,30

Il n'est pas compté de main-d'œuvre, car la conduite des électrolyseurs n'en exige aucune spéciale, le personnel du blanchiment pouvant en être chargé sans supplément.

De ces quelques chiffres, ressort immédiatement tout l'intérêt du blanchiment électrolytique pour les nombreuses usines ayant la force à bon marché et même pour celles qui n'ont pas la force hydraulique, étant donnée surtout la supériorité incontestable de ce mode de blanchiment, au point de vue de la solidité des pâtes et de la possibilité de blanchir jusqu'à l'extra-blanc, toutes les matières, même celles, comme le phormium, que l'on ne peut blanchir au chlorure.

L'installation est des plus simples. Elle comprend :

1° Un électrolyseur,
2° Un bassin refroidisseur.
3° Une pile blanchisseuse.
4° Un tambour laveur.
5° Un bassin recevant les eaux enlevées par le tambour-laveur et les eaux d'égouttage de la pile, une fois le blanchiment terminé.
6° Une pompe centrifuge remontant les eaux dans le bassin.
7° Un bassin qui alimente les électrolyseurs.

La circulation est continue.

On peut compter que pour une usine blanchissant 3 000 k. de pâte de bois par jour, l'installation complètement neuve, sans utiliser les piles qui peuvent servir le plus souvent, coûterait 60 000 francs.

Or, une usine traitant 3 000 k. de la pâte par jour, soit 1 000 000 de k. par an, consommerait pour le blanchiment 200 000 k. de chlorure de chaux. En appliquant à cette consommation le prix de revient des 100 k. de chlorure indiqué plus haut, et en comptant le chlorure de commerce à 16 francs les 100 k., on voit que le procédé électrolytique donne une économie annuelle de :

Avec cheval à 300 fr.	400 francs.
— 250 fr.	4.860 —
— 200 fr.	9.500 —
— 100 fr.	18.700 —
— 50 fr.	23.400 —

Ce qui montre que, dès que le prix de la force tombe à un prix normal pour notre industrie, l'installation du procédé peut rapidement s'amortir.

Nous avons compté à 16 francs le chlorure, car il nous semblerait imprudent de le compter à un prix moins élevé.

En effet, si l'annonce de la mise en train de procédés électrolytiques nouveaux pour la production du chlorure a fait baisser ce produit jusqu'au prix de 16 francs, il ne faut pas perdre de vue que les gros producteurs actuels devront cesser la fabrication si le prix s'avilit encore.

C'est le chlorure seul qui, par son prix de vente rémunérateur, permet aux fabricants de soude par le procédé Leblanc de vivre à côté des usines Solvay. Le chlorure, qui était un sous-produit avant l'apparition de la soude à l'ammoniaque, est devenu le produit principal de leur industrie, et la limite est bientôt atteinte au-dessous de laquelle on ne pourra plus marcher.

(*L'industrie électro-chimique*, d'après le *Mercure scientifique*.)

REVUE DES BREVETS

Par MM. G. LÉVY, LORÉTAN et VÉREFEL.

BREVETS ALLEMANDS

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS (Cl. 8).

Fabrication de tissus imperméables [*The Mardsen*] (D. P. 103506, 28 sept. 97-9 juin 99).

Pour la fabrication de ces tissus, on emploie alternativement un fil ordinaire et un fil de nitrocellulose; après tissage, on imprègne avec un liquide capable de dissoudre la nitrocellulose (éther éthylacétique, etc.), de façon que la nitrocellulose soit répartie uniformément dans le tissu, tout en ne modifiant pas l'aspect extérieur du tissu.

Procédé de teinture de fourrures, poils, etc. [*Akt. Gesells.*] (D. P. 103505, 7 juin 98-3 avril 99).

D'après le D. P. 47349, on emploie des dérivés bisubstitués en position para, comme le para-aminophénol, la paraphénylènediamine, etc.; l'Aktiengesellschaft a trouvé que l'on peut se servir aussi bien de l'orthoaminophénol et de ses dérivés pour la teinture des poils, les nuances obtenues étant plus jaunâtres que dans le cas des para dérivés. Ont donné un résultat pratique : l'*o*.-aminophénol, le **4**. chlor-*o*.-amino-phénol, le **4. 6** dichlor-*o*.-aminophénol, **4** nitro-*o*.-aminophénol, **4. 6** dinitro-*o*.-aminophénol, **4** chlor-**6** nitro-*o*.-aminophénol.

Ex. : Les fourrures à teindre sont traitées avec une

Digitized by Google

solution aqueuse de chromate de potasse et de tartrate (par litre 2 gr. de chromate et 1 gr. de crème de tartre) pendant 12 h. environ; on lave, essore et passe finalement dans une solution renfermant 1/2 à 2 gr. d'*o*.-aminophénol p. l., selon la nuance que l'on veut teindre; on ajoute en outre une légère quantité d'eau oxygénée et d'ammoniaque. Le colorant est fixé au bout de quelques heures.

Imitation de l'apprêt moiré [*Muller*] (D. P. 102913, 12 août 98-2 avril 99).

Si l'on superpose à un tissu quelconque, présentant des raies parallèles, de couleur différente de celle du fond, un tissu léger (gaze) dont les mailles ont une largeur égale à la distance de deux raies parallèles du tissu principal, il est clair que, pratiquement, les fils du tissu léger ne coïncideront pas avec les raies du fond dans toute l'étendue du tissu, et de plus la distance entre les deux tissus sera très variable; il en résulte, pour l'œil de l'observateur, un effet semblable à celui que l'on obtient par moirage des tissus.

Fabrication d'un agent blanchissant stable, formé d'un mélange de peroxyde et de silicate alcalin [*Frentz*] (D. P. 104494, 23 nov. 97-24 juill. 99).

Dans le but d'éviter la décomposition du peroxyde par un séjour prolongé à l'air, l'inventeur mélange par exemple :

Peroxyde de sodium.....	5 kilog.
Carbonate de soude.....	42 —
Silicate de soude.....	33 —

On forme des blocs avec ce mélange et on les expose à l'action d'un courant d'acide carbonique qui forme une couche protectrice superficielle de silice.

Emploi des saumures-déchets de la fabrication de la cellulose au sulfite, dans la teinture et impression de l'indigo [*Oesterreichischer Verein für Cellulose fabrikation*] (D. P. 104359, 24 févr. 98-24 juin 99).

L'action réductrice des saumures sulfitiques a déjà été utilisée dans le mordançage de la laine; elle peut produire aussi la réduction de l'indigo, dans la teinture aussi bien que dans l'impression.

Teinture. — 1 k. d'indigo, 10 k. de saumure sulfitique (20° B.), 20 à 30 k. de chaux, 20 à 50 k. de soude et 100 l. d'eau sont chauffés à la vapeur indirecte jusqu'à réduction complète de l'indigo.

Impression. — On mélange intimement :

20 gr. d'indigo.
30 gr. de soude caustique 36° B.

Et on ajoute :

45 gr. de saumure sulfitique.
20 gr. de british gum.

Mélanger à la température ordinaire, imprimer et vaporiser. L'indigo ne se réduit que lors du vaporisage. Les opérations qui suivent ne diffèrent pas des procédés en usage.

Teinture des fibres végétales à froid, à l'aide de colorants substantifs, en présence d'alcalis caustiques [*Akt. Gesel.*], (D. P. 104102, 26 avril 98-8 juill. 99). Voyez le B. F. 278282.

Production de colorants azoïques noirs sur la fibre, à l'aide du diaminodiméthylcarbazol et du β-naphtol [*Meister*] (D. P. 103723, 19 mars 98-19 mai 99).

Le brevet allemand 98432 (Hoechst) propose l'emploi du diaminocarbazol diazoté pour produire sur tissus imprégnés de naphtol des nuances brunes solides; en remplaçant cette diamine par le diamino-diméthyl-carbazol diazoté, on obtient dans les mêmes conditions un noir violet très nourri, solide au lavage et à la lumière.

Le tissu est imprégné de β-naphtol d'après la recette suivante :

Naphtol.....	30 gr.
Soude caustique 22° B.....	50 c. c.
Adragante (60 : 1000).....	50 gr.
Sulforicinate d'ammoniaque...	30 gr.
	1 litre.

La couleur d'impression est composée de :

Solution diazoïque.....	500 c. c.
Épaississant (farine).....	500 gr.
Acétate de soude.....	60 gr.

Pour diazoter le diamino-diméthylcarbazol, on dissout 33 gr. du sulfate correspondant dans 15 gr. d'acide sulfurique à 66° B. et 300 cc. d'eau; on refroidit par addition de 100 gr. de glace, et on ajoute 52 cc. d'une solution de nitrite 290 : 1000. On filtre et on porte à 500 cc.

Imprimer la couleur d'impression, sécher, laver et savonner.

Production des colorants thiaziniques du D. P. 83046 sur la fibre [*Bayer*] (D. P. 103575, 10 juill. 96-13 mai 99).

L'emploi direct, dans l'impression, des colorants du brevet allemand 83046 (les bleus d'alizarine brillants) présente certaines difficultés en ce sens que les colorants ne sont pas bien solubles, et que la formation de la laque de chrome sur la fibre n'a lieu que sous une pression assez élevée.

On tourne ces inconvénients en produisant les colorants en question directement sur la fibre, en se servant des acides oxy-indophénol-thio-sulfoniques, qui représentent les produits intermédiaires dans la formation du colorant.

Exemple : 2 k. 5 de para-amino-diméthylaniline-thio-sulfonate de soude, dissous dans 130 l. d'eau, additionnés d'une solution de 2 k. 8 de α_1-β_1-naphtoquinone-α_2-sulfonate de potasse dans l'eau, laissent déposer, par refroidissement, le produit intermédiaire sous forme de cristaux; 3 parties de ce produit intermédiaire sont dissoutes dans 20 parties d'eau et mélangées à 61 parties d'un épaississant mixte d'amidon et d'adragante neutre; puis on ajoute 6 parties d'acétate de chrome (20° B.) et 10 parties d'une solution de thiosulfate de soude à 25 % et finalement on imprime sur tissu huilé. Vaporiser 1 heure sans pression, crayer, malter, savonner.

La nuance de la laque de chrome obtenue est d'un bleui-ndigo très pur, très solide au lavage et à la lessive.

Transformation des acides oxy et sulfo-oxy-indophénol-thio-sulfoniques en laques de chrome de colorants thiaziniques [*Sandoz*] (D. P. 103574, 31 décembre 93-10 mai 99).

Ce brevet propose l'emploi des mêmes matières premières que le D. P. 103575; la couleur d'impression renferme du lactate de chrome au lieu de l'acétate

Digitized by Google

et ne contient pas de thiosulfate de soude; en outre, on vaporise 1/2 heure sous une pression de 1/2 k.

BREVETS ANGLAIS

BREVETS ACCORDÉS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

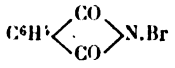
ORGANIQUES. — **Procédé pour obtenir du ferrocyanure de potassium** [*Schröder*] (E. P. 19849, 19 sept. 98-19 août 99).

On ajoute un sel ferreux à l'eau destinée à recueillir l'ammoniaque formée par distillation du gaz. L'ac. cyanhydrique est ainsi retenu sous forme de ferrocyanure d'ammoniaque.

On pourrait retirer 180 k. de ferrocyanure de K par 100000 mètres cubes de gaz.

Production de composés imines halogénés [*Bayer*] (E. P. 20801, 3 oct. 98-19 août 99).

Action des halogènes sur la phtalimide, la succinimide et l'*o.*-sulfobenzimide. Les produits halogénés sont de bons antiseptiques et conviennent aux maladies de la peau. Ex. : 2 k. phtalimide sont dissous dans 5-6 l. d'eau et 640 gr. soude caustique et on verse cette solution dans le mélange refroidi de 2 k. 17 de Br dans 20 l. d'eau. La phtalimide bromée de formule



se sépare aussitôt; on la lave avec de l'eau glacée et sèche à basse température.

Fabrication des éthers des ac. aminoacylaminocarboxyliques [*Meister*] (E. P. 22106-20 oct. 98-19 août 99).

On fait agir les chlorures acides aliphatiques substitués comme le chlorure d'acétyl chloré sur les éthers d'ac. aminocarboxyliques. Puis on transforme les produits obtenus en dérivés du glycocolle par l'action des amines primaires ou secondaires (méthylamine, diéthylamine, etc.). Les ac. employés sont : ac. *o.*-*m.* et *p.*-aminobenzoïques, ac. *o.* et *p.*-aminosalicyliques, ac. *p.*-amino-*m.*-oxybenzoïque, ac. *m.*-amino-*p.*-oxybenzoïque, et ac. aminocinnamique.

Les composés glycocolliques obtenus sont basiques et jouissent de propriétés anesthésiques.

Préparation de l'ionone au moyen du citral et de l'acétone et produit intermédiaire [*Strebel*] (E. P. 23254, 4 nov. 98-2 sept. 99).

On condense d'abord le citral avec du cyanacétate de sodium. L'ac. citralidène cyanacétique obtenu est transformé en son isomère cyclique par l'action de l'ac. sulfurique dilué. Puis l'ac. cyclocitralidène cyanacétique est dédoublé en cyclocitral, en le traitant par la potasse caustique et un courant de vapeur d'eau.

Enfin on condense le cyclocitral (p. éb. 80-110° sous 15 mm) avec l'acétone en sol. alcoolique sodique. L'ionone obtenu ($d = 0,9435$ à 21° C., p. éb. 130-140° sous 16 mm) est riche en β-ionone.

Cette méthode est, comme l'on voit, l'inverse des méthodes ordinaires où l'on condense d'abord le citral avec l'acétone en sol. alcaline, puis où le pseudo-ionone formé est converti en ionone isomérique par l'action des acides (E. P. 8736 93).

Préparation de combinaisons solubles de caséine avec les sels de lithium, avec les alcaloïdes, et avec le phosphate de K. [*Chemische Fabrik Rhenania*] (E. P. 282, 283, 284, 5 janv.-11 févr. 99).

Production d'un substitut du caoutchouc par saponification du produit de l'action du soufre sur une huile végétale [*Shorps et Chase*] (E. P. 1881, 26 janv.-4 mars 99).

Fabrication d'éthers phénoliques basiques [*Meister*] (E. P. 23435, 7 nov. 98-12 août 99).

Ces éthers se préparent en traitant par des amines secondaires les produits de l'action des phénols sur les chlorures acides substitués.

Ex. On ajoute 65 gr. de $POCl^3$ dans une solution de 50 gr. de gayacol et 230 gr. ac. monochloracétique additionnée de 100 gr. de pyridine, puis chauffe 2 h. au b.-m. Après refroidissement, on verse dans l'eau et sépare le chloracétylgayacol (p. de f. 58-60°). A 45 gr. de chloracétylgayacol on ajoute, en refroidissant, 35 gr. de diéthylaniline.

Après 2 h., la masse est devenue gélatineuse; on la traite par une sol. de carbonate de soude dilué et extrait à l'éther. L'éther lavé à la soude caustique donne par évaporation une huile épaisse; c'est le diéthylglycocollegayacol dont le bromhydrate fond à 208°. Ce produit est inodore et jouit de propriétés antiseptiques sans être toxique.

Procédé de production synthétique de composés ressemblant aux peptones et aux albumoses [*Sté Lilienfeld*] (E. P. 16965, 5 août 98-5 août 99).

Condensation de composés phénoliques avec des acides amidés, en présence de chlorures de phosphore ou d'ac. phosphorique.

Procédé de préparation de pipéridine et de dihydroquinoléine [*Pip*] (E. P. 21471, 12 oct. 98-9 sept. 99).

Les conditions qui permettent d'obtenir la pipéridine par réduction électrolytique de la pyridine (ou la dihydroquinoléine avec la quinoléine) sont les suivantes : La quantité d'acide sulfurique doit être au moins de 4 équivalents pour 1 équivalent de pyridine. L'ac. employé ne doit pas contenir de sels métalliques. Les électrodes de plomb ou de carbone donnent seules des rendements pratiques. Ex : 10 k. pyridine, 110 l. d'eau, 25 k. H^2SO^4 66° B.; électrodes de Pb; courant de 4 à 5 ampères par dm^2 de surface cathodique.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de nitramines monohalogénées aromatiques et de mat. color. qui en dérivent** [*Casella*] (E. P. 19327; 10 sept. 98-22 juill. 99). Voy. B. F. 281333, *R. G. M. C.* **3**, p. 95.

Perfectionn. à la préparation de colorants azoïques [*Monnet*] (E. P. 19075, 7 sept. 98-12 août 99). Voy. B. F. 28798, *R. G. M. C.*, **3**, p. 400.

Fabrication de matières colorantes [*Leonhardt*] (E. P. 23615, 9 nov. 98-12 août 99).

Ces colorants de formule générale

$C^{10}H^5$ — (1)N = N — ac. α_1-naphtylamine β_3 ou β_4 sulfonique
(4)N = N — sulfonaphtol **1-4** ou **2-6** ou **2-7**.
H (ou SO^3H).

Digitized by Google

teignent le coton non mordancé en bleu; diazotés sur la fibre et combinés au β-naphtol, ils donnent des nuances bleu-indigo très intéressantes, tandis que les colorants obtenus avec l'α-naphtylamine non sulfonée, traités de la même manière, donnent des nuances grises sans valeur.

Ex. : On diazote 2 k. aminoacétnaphtalide et combine en sol. alcaline 2 k. 5 d'ac. naphtolsulfonique **1. 4.** On saponifie en dissolvant dans 50 l. d'eau chaude et 10 l. de soude caustique 30 %, et portant à l'ébullition quelque temps. Quand le produit est saponifié, on verse dans de l'eau et précipite avec HCl, filtre, presse. On rediazote : on dissout dans 100 l. d'eau, 2 l. de soude caustique, ajoute 0 k. 7 de nitrite et verse dans de l'ac. chlorhydrique dilué : 200 l. d'eau et 10 l. HCl 30 %. On abandonne 12 h., puis neutralise l'ac. minéral libre avec 4 k. d'acétate de sodium, et ajoute une sol. aqueuse de 2 k. 5 d'α-naphtylamine sulfonique (ac. de Clève). La combinaison est terminée après 12 h.

Production de colorants azoïques basiques dérivés des safranines [*Meister*] (E. P. 23985, 14 nov. 98-12 août 99).

Ces colorants bleus, solubles dans l'eau, se préparent par l'action de deux molécules de dialcoylsafranines asymétriques diazotées sur une molécule de β-naphtol. La solidité de ces colorants au lavage et aux alcalis est meilleure que celle des couleurs formées par l'action d'une seul mol. de diazosafranine sur une mol. de β-naphtol.

Ex. La sol. de 16 k. de diéthylphénosafranine (2 mol.) dans 1700 l. d'eau est refroidie et diazotée avec 8 k. 62 HCl (21° B.) et 2 k. 76 nitrite de sodium. Puis on verse dans la sol. diazoïque bleue, la sol. de 3 k. de β-naphtol (1 mol.) dans 3 k. 8 de soude caustique ($d = 1,437$) et 200 l. d'eau. On abandonne qq. h. à la température ordinaire, puis chauffe à 60-70° et précipite la couleur avec du sel et un peu de chlorure de zinc. On filtre, presse et sèche. Il est quelquefois préférable d'effectuer la combinaison en présence d'ac. organiques.

Les colorants teignent en bleu solide le coton mordancé au tartre émétique ou non mordancé.

Perfectionn. à la fabrication de matières colorantes bleues [*Leonhardt*] (E. P. 24830, 24 nov. 98-2 sept. 99).

Les couleurs azoïques qui dérivent de la combinaison des ac. diazonaphtolsulfoniques **1. 8.** avec l'α-naphtylamine sulfonique **8** teignent la laine en violet rougeâtre et n'ont pas grand intérêt. Mais, par l'action modérée des amines aromatiques primaires, on les convertit en couleurs plus bleues, et solides à la lumière et au lavage.

Ex. On dissout dans 60 l. d'eau chaude 15 k. du colorant produit au moyen du diazonaphtoldisulfonique **1 : 8 : 3 : 5** (ou **1 : 8 : 3 : 6** ou **1 : 8 : 4 : 6**, **1 : 8 : 4 : 7**) et de la sulfonaphtylamine **1 : 8** en sol. acétique. On ajoute en remuant 90 l. d'alcool, ce qui forme un précipité volumineux. On l'additionne de 48 k. de *p*.-toluidine et de 7 l. 5 HCl 20° B. On abandonne 12 jours à la température ordinaire, puis mélange à de la glace acidulée avec HCl dilué avec 500 l. d'eau, et on filtre l'acide de la mat. col. On dissout ensuite ce produit dans 250 l. d'eau et environ 5 k. 5 acétate de sodium et sale.

La réaction ne demande que 6 h. à 60°. Au delà de 100°, la couleur est détruite; il se forme des produits de décomposition rouges.

Fabrication de diaminodiphénylaminedisulfonique et colorants azoïques dérivés [*Meister*] (E. P. 24286, 17 nov. 98-9 sept. 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 182 ; B. F. 283216.

ANTHRACÈNE. — **Préparation de colorants bleus de la série de l'anthraquinone** [*Bayer*] (E. P. 19009, 6 sept. 1898-15 juill. 1899). Voy. B. F. 281125, *R. G. M. C.*, **3**, p. 97.

Fabrication de mat. color. bleu à bleu vert dérivées de l'anthraquinone [*Bayer*] (E. P. 19698, 16 sept. 98-15 juill. 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 97, B. F. 243315 addit. du 16 sept. 98.

Production de colorants de la série de l'anthraquinone [*Bayer*] (E. P. 21075, 6 oct. 98-12 août 99).

Les colorants préparés suivant la E. P. 4961[95] par l'action des composés aminés aromatiques sur la sulfoquinizarine peuvent encore se préparer par l'action de ces composés aminés sur les acides α_1-α_2-aminohydroxyanthraquinone sulfoniques.

Ces aminohydroxyanthraquinones sulfonées s'obtiennent par l'action du sesquioxyde de soufre sur les sulfonitroanthraquinones (*Ber.*, **15**, 1514).

Ex : On chauffe au b.-m. un mélange de 100 gr. paratoluidine, 10 gr. chlorure stanneux, 8 gr. ac. borique, 10 gr. α-aminohydroxyanthraquinone sulfonate de potassium. La couleur de la masse vire du jaune au vert foncé, et la réaction est finie quand l'on n'observe plus aucun changement. On laisse alors refroidir à 50° et verse dans HCl dilué. On obtient un précipité bleu verdâtre du sel de paratoluidine du colorant. On le décompose par l'action de la soude diluée. Le colorant ainsi obtenu donne, sur laine mordancée ou non, des nuances vert foncé.

Préparation d'oxyanthraquinones et acides sulfonés [*Meister*] (E. P. 23644, 9 nov. 98-12 août 99).

On obtient de l'oxyanthraquinone et les acides oxyanthraquinone sulfoniques purs, c'est-à-dire sans composés hydroxylés supérieurs, en chauffant sous pression avec les *hydrates des bases alcalino-terreuses*, à la place d'alcali caustique, les anthraquinones mono et disulfonates alcalins ou alcalino-terreux.

Ex. I : On chauffe dans un vase clos muni d'un agitateur, pendant 24-30 h. à 170°, 15 k. d'anthraquinone sulfonate de sodium avec 10 k. de chaux éteinte et mise en pâte avec 120 l. d'eau. On verse le mélange de couleur chocolat dans 300 l. d'eau, fait bouillir et précipite avec HCl; la métaoxyanthraquinone se sépare en pâte légèrement verte.

Ex. II : On traite d'une manière identique 15 k. d'α-anthraquinone disulfonate de sodium avec 15 k. de chaux éteinte avec 120 l. d'eau, et l'on obtient un précipité légèrement jaune d'ac. anthraflavique.

Ex. III : L'action ménagée de la chaux (4 k. dans 80 l. d'eau) sur l'α-anthraquinonedisulfonate de sodium (10 k. 10 h. à 160°) donne l'ac. oxyanthraquinone sulfonique **2. 6.**

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Préparation de matières colorantes** [*Vidal Dyes Limited et Haas*] (E. P. 24183, 16 nov. 98-26 août 99, et E. P. 24177, 16 nov. 98-12 août 99).

Ces mat. col. violettes, bleues, vertes, jaunes et rouges se préparent en condensant le tétraméthyl

Digitized by Google

(ou éthyl) diaminobenzhydrol avec les hydrazines aromatiques en solution sulfurique conc. à 60-70°. Une mol. d'ammoniaque se sépare du composé et on obtient directement, sans oxydation, la mat. colorante.

$$HC\begin{cases}C^6H^4.NH.NH^2\\C^6H^4.N(CH^3)^2\\C^6H^4.N(CH^3)^2\end{cases} = NH^3 + C\begin{cases}C^6H^4.NH\\C^6H^4.N(CH^3)^2\\C^6H^4.N(CH^3)^2\end{cases}$$

Ex: On chauffe à 60° la sol. de phénylhydrazine (108) et de tétraméthyldiaminobenzhydrol (270) dans 10 parties d'ac. sulfurique, jusqu'à ce que l'hydrol ait disparu; on élève alors la température à 80° et maintient 1 h. 1/2.

Le produit insoluble dans l'eau se sépare par neutralisation de la sol. sulfurique diluée. Il est soluble dans l'ac. acétique et teint la laine en violet.

On peut aussi condenser les tétralcoyldiaminobenzhydrols avec les hydrazines qui dérivent des composés suivants:

Ac. parasulfanilique, monométhylaniline (couleur violet rougeâtre), ac. naphtionique (bleu), ac. α-naphtylaminedisulfonique, o.-toluidine (violet) et o.-toluidines sulfonées **1. 2. 5** et **1. 2. 4** (violets plus bleus), paratoluidine (vert), paratoluidines sulfonées **1. 2. 3** (jaune).

Le diaminobenzhydrol non substitué fournit des nuances rouges.

(Voy. les brevets français du 5 mai et du 25 juillet 1898.)

DIVERS. — **Production d'une substance colorée** [*Mc Cowan*] (E. P. 22765, 29 oct. 98-2 sept. 99).

Cette substance, destinée aux mêmes usages que le caramel, se prépare en chauffant les sucres, en particulier le glucose, avec une solution d'ammoniaque, sous pression.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION, APPRÊTS, ETC.

Mordançage du coton et d'autres fibres végétales au moyen du bisulfite de chrome [*Badische*] (E. P. 21833, 17 oct. 98-26 août 99). Voy. *R. G. M. C.*, **3**, p. 184, B. F.

Production de nuances noires sur la fibre au moyen de bois de campêche [*Kalle*] (E. P. 21575, 13 oct. 98-26 août 99). Voy. B. F. 282383, *R. G. M. C.*, **3**, p. 156.

Procédé pour fixer sur les fibres textiles l'alumine ou l'oxyde de chrome comme mordants pour la teinture du rouge d'andrinople [*Von Niederhaüsern*] (E. P. 10293, 16 mai-2 sept. 99). Voy. B. F. 288942, *R. G. M. C.*, 1899, p. 407).

BREVETS FRANÇAIS

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Machine à plier universelle [*Danty*] (B. F. 287903, du 17 avril-26 juill. 99) (fig. 166, 167).

Fonctionnement. — La force motrice initiale vient sur la poulie 26, qui entraîne la roue dentée 25 dans le même sens, les deux roues 23 et 24 tournant en sens inverse l'une de l'autre. La figure 1 montre le manchon d'embrayage 20 dans une position intermédiaire où il n'entraîne aucun des engrenages 23 et 24, le poids 44 et au-dessus de son point d'articulation 41. Si le poids 44 est déplacé vers la roue 23, il entraîne la fourchette 19 et, par suite, le manchon 20 qui se trouve en prise avec la partie 21 faisant corps avec 23; l'arbre 47 se trouve ainsi entraîné dans le sens de la flèche 23; cet arbre, par les pignons 48, et les chaînes Gall 49 attachées en 56 aux chariots 1, entraîne lesdits chariots vers la gauche (fig. 1 et 2) à cause du sens de rotation adopté pour la poulie 26. A l'extrémité de la course, le doigt 57 du chariot 1 vient buter contre le poussoir 15 par l'intermédiaire de la bague mobile 12 et du ressort amortisseur 11. Ce poussoir est déplacé vers la gauche et entraîne le renvoi 16, le bras coudé 18 et par suite le manchon 20 qui vient en prise avec 22. C'est donc maintenant la roue 24 qui va entraîner l'arbre 47 en sens inverse que précédemment et, par l'intermédiaire des chaînes 49, les chariots 1 être entraînés vers la droite de la machine; à l'extrémité de cette nouvelle course, le doigt 57 pousse la bague 13 calée sur la tringle 10 par l'intermédiaire de la bague mobile 12 et du ressort amortisseur 11. La tringle 10 se trouve ainsi tirée à droite et elle entraîne avec elle le poussoir 15 qui agit comme nous l'avons vu sur le renvoi 16, la branche 18 et va mettre le manchon 20 en prise avec la roue 23. Les chariots 1 reçoivent donc ainsi un mouvement qui se trouve automatiquement changé de sens à chaque extrémité de leur course. Pendant ces voyages successifs, les chariots 1 entraînent la fourchette 7 dans les deux branches de laquelle l'étoffe 58 est engagée. Quand la fourchette se dirige vers la droite de la figure 2, puis à l'extrémité de la course, le doigt 60 vient buter sur le point 53 qui est calé sur l'arbre 9 et par son intermédiaire soulève la griffe 8 pendant que la fourchette s'engage au-dessous; mais au même moment la partie 60 tourne autour du point 27 en se relevant et rend la liberté au point 53, la griffe 8 retombe par son propre poids à sa place primitive et accroche l'étoffe présentée juste au-dessous par la fourchette qui reprend en même temps son voyage dans l'autre sens.

En arrivant près de l'extrémité gauche de la machine, l'étoffe est passée sur la fourchette qui par rotation fait un demi-tour sur son axe. Cette rotation est obtenue au moyen d'une roue dentée 5 calée sur l'axe de la fourchette; cette roue est envoyée par un cliquet 36 qui est appliqué dans une encoche par un ressort à boudin 37. — En arrivant en contact avec la rampe 54, le cliquet est maintenu abaissé par cette rampe pendant que la roue 5, engrenant avec la crémaillère 6, décrit son demi-tour; à ce moment, la griffe 8 est soulevée par la rencontre de la tige 60 sur le point 28, puis retombe pour accrocher l'étoffe comme pour la partie de droite. En repartant dans l'autre sens, la fourchette, sous l'action de la crémaillère, refait un demi-tour en sens inverse qui la ramène à sa position primitive où elle est maintenue par le cliquet 36 qui échappe à la rampe et revient dans son encoche.

Les leviers 29 des chariots 1, en rencontrant les galets 38, sont soulevés de quelques millimètres et par l'intermédiaire du cliquet 31 font tourner la roue à rochet solidaire des arbres 34 qui sont reliés à leurs extrémités par les engrenages cônes 4. De sorte que, les arbres 34 et les vis horizontales 31 tournent en même temps de la même quantité. Le nombre des galets règle ainsi la levée des vis verticales 32, et doit être d'autant plus grand que l'étoffe est plus épaisse.

NÉCROLOGIE

AUGUSTE LEONHARDT

(20 mai 1827-16 juillet 1899).

Auguste Leonhardt, fabricant de matières colorantes à Mühlheim est mort subitement au cours d'un voyage. Il était né à Sibmiegel; après une jeunesse passée à travailler comme ouvrier teinturier, il résolut

Digitized by Google

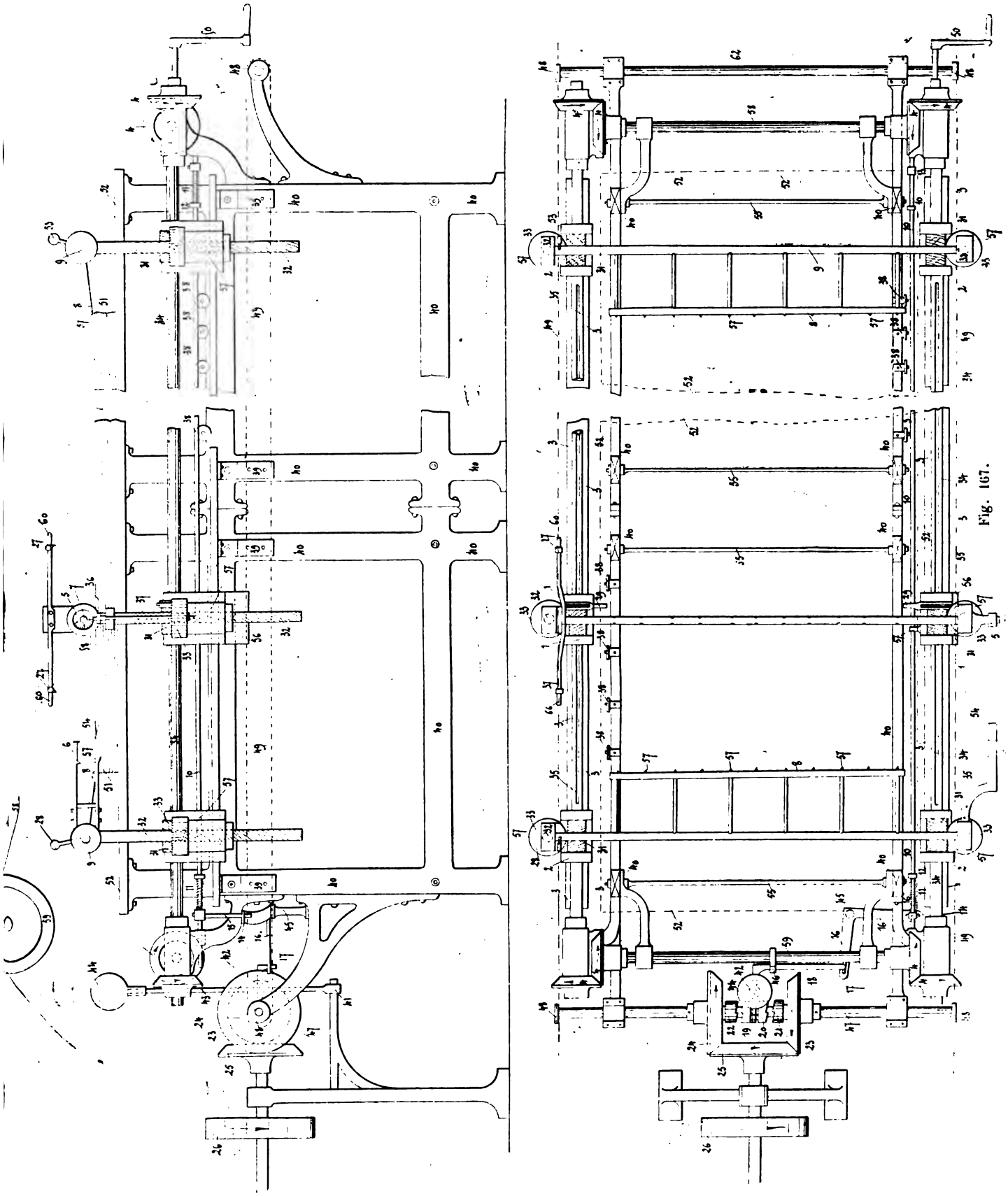


Fig. 167.

Digitized by Google

d'acquérir de solides connaissances théoriques. Il entra à l'École de métiers de Francfort-sur-l'Oder d'où, après plusieurs années d'un labeur acharné, il alla à Berlin dans une École supérieure de métiers, terminer ses études avec le plus brillant succès. Les fortes connaissances chimiques et techniques qu'il avait ainsi acquises lui permirent d'entrer comme chimiste coloriste dans la fabrique d'indiennes de Breslauer, Mier et Cie, à Berlin. Quelques années plus tard, il se rendit en Angleterre, où l'industrie des couleurs d'aniline était alors à son début. Après une longue absence, il revint et travailla pendant plusieurs années dans la fabrique de produits chimiques de Jordan, à Berlin (actuellement Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation), où il s'occupa de plus en plus de la préparation des matières colorantes dérivées de l'aniline, surtout de la fabrication de la fuchsine, dont le développement technique peut être à juste titre regardé comme son œuvre. Il retourna encore en Angleterre où il fut attaché assez longtemps à la maison Roberts Dale et Cie et où il travailla avec ses amis Caro et Martius et contribua avec eux à implanter en Allemagne l'industrie des couleurs d'aniline. A son retour, il monta suivant son procédé la fabrication de la fuchsine chez Kalle et Cie, puis plus tard à Hoechst, et s'associa ensuite en 1869 avec les propriétaires de la maison Cassella et Cie pour la création d'une fabrique de couleurs d'aniline qui, sous le nom de *Fabrique francfortoise* de couleurs d'aniline de Gaus et Leonhardt, fut établie à la Mainkur, près de Francfort-sur-le-Mein. Dix ans après, en 1879, il se sépara de ses associés et fonda, avec la collaboration de son fils aîné, la raison sociale A. Leonhardt à Mühlheim-sur-le-Mein, qui devint A. Leonhardt et Cie, puis actuellement Farbwerke Mühlheim vorm. Leonhardt et Cie. Lors de cette dernière transformation, Leonhardt entra comme président dans le conseil de surveillance de la Société et consacra jusqu'à sa mort le plus vif intérêt à son développement.

(Extrait de la *Chemiker Zeitung*, 1899, p. 639).

BIBLIOGRAPHIE

Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Farberei und Zeugdruck.

Par M. **ADOLF LEHNE.**

Conseiller du bureau impérial des brevets,
Directeur de la *Farber Zeitung*.

1 vol. de 53 pages et environ 300 échantillons, chez Julius Springer, à Berlin (1898-1899). Prix : 31 fr. 25.

Cet ouvrage est le complément de celui paru en 1893. Il est fait avec le même soin et présente le même intérêt. Comme on le sait, c'est la partie illustrée des tableaux classiques de Schultz et Julius relatifs aux matières colorantes artificielles.

En tête du volume se trouvent des généralités sur la teinture des diverses fibres textiles. Les tableaux eux-mêmes comprennent un numéro de renvoi aux tableaux de Schultz et Julius, le nom des couleurs, leurs procédés d'application, leur solidité à la lumière et à quelques réactifs, et leurs réactions. Tous ces renseignements ne sont plus relatifs, comme dans les *Tabellarische* de Schultz, à la couleur même, mais bien à la couleur fixée sur la fibre. Comme nous le disons plus haut, cette publication est éditée avec beaucoup de soin. Elle présente cependant un léger inconvénient auquel on peut remédier : c'est que les échantillons, en se superposant, forment une certaine épaisseur qui empêche les feuillets de se rejoindre et laisse passer la poussière et la lumière, d'où altération possible des échantillons.

Aussi conseillons-nous, comme nous l'avons fait nous-même, de renfermer le volume relié dans un cartonnage qui laisse seul le dos apparent.

L. L.

Traité élémentaire de chimie organique.

Par M. **BERNTHSEN.**

Directeur scientifique de la Badische Anilin et Sodafabrik, ancien professeur à Heidelberg.

Traduit de la sixième édition allemande, par MM. Choffel et Suais. 1 vol. relié de 530 pages, 15 francs.

Les bons traités de chimie organique sont assez rares en France pour ne pas rendre inutile la traduction des ouvrages qui, comme celui du professeur Bernthsen, ont vu leur valeur consacrée par le succès.

M. Bernthsen a suivi dans son traité la division classique en série grasse et série aromatique et pour chacune de ces séries l'ordre habituel : hydrocarbures, alcools et leurs éthers, aldéhydes, cétones, acides, dérivés de l'acide carbonique, hydrates de carbone. Le dernier groupe XV des dérivés cycliques méthyléniques, thiophène, azote, servent de passage à la série aromatique.

Dans cette série, les carbures ne sont plus étudiés en bloc, et cela se comprend, chacun d'eux donnant naissance à de nombreux composés de constitution différente. Aussi, après les carbures benzéniques, viennent leurs dérivés halogénés, nitrés, aminés, diazoïques, sulfoniques. Puis les phénols, les alcools et les acides.

Suivent les autres carbures : diphényle di et triphénylméthane, dibenzyles, formés de plusieurs noyaux benzéniques, reliés par un carbone, et ensuite les groupes de carbures à noyaux benzéniques accolés : naphtalène, anthracène.

Les dérivés à noyaux azotés : pyridine, quinoléine, acridine, azine et les alcaloïdes forment une suite aux carbures précédents. Le volume se termine par le groupe du terpène, les résines et glucosides et les matières albuminoïdes.

Souvent, les traités de chimie allemands diffèrent des traités français, en ce sens que les premiers renferment sous un petit volume peu de mots et beaucoup de faits, tandis que les seconds sous un gros volume contiennent beaucoup de mots et peu de faits. J'en excepte toutefois l'excellent traité de M. Behal, qui est une exception dans la littérature chimique française. Ce ne sera pas la dernière, espérons-le.

Le traité de M. Bernthsen renferme beaucoup de renseignements, à côté d'une partie théorique peut-être insuffisamment développée dans un traité élémentaire où tout doit converger vers un but : démontrer clairement le mécanisme des réactions chimiques et faire entrer dans le cerveau des élèves

Digitized by Google

comment les atomes se meuvent et se déplacent sous l'influence des réactions chimiques.

L'auteur, pour la série grasse, a mis entre parenthèse les noms officiels attribués par la nouvelle nomenclature internationale. Il faut l'en féliciter, tout en regrettant que son essai ait été limité, car c'est surtout dans les ouvrages élémentaires qu'il faut employer les nouveaux noms si l'on veut les répandre.

Ceci m'amène à chercher une petite querelle aux traducteurs qui ont accompli leur travail avec conscience : ils ont été irrégulièrement novateurs. Je les loue fort d'avoir introduit le mot *ester* pour distinguer les éthers acides des alcools des oxydes des radicaux alcooliques, qui, en France, sont désignés par le même mot éther. Le nitrate d'éthyle $(C^2H^5)NO^3$ est un *ester*, tandis que l'oxyde d'éthyle $(C^2H^5)^2O$ est un *éther*.

Mais pourquoi écrire *naphtaline* et non pas *naphtalène*, puisque les traducteurs ont mis partout *benzène*? Pourquoi, employant la désignation *cétone*, ce qui est conforme à la nouvelle nomenclature, n'ont-ils pas mis *amino* au lieu de *amido* pour désigner les amines? Ç'eût été plus logique, le mot amide étant réservé aux dérivés aminés des acides.

Enfin, ils auraient pu sans inconvénient conserver, comme dans l'original, le symbole N pour désigner l'azote, au lieu de Az que seuls les Français emploient actuellement, et encore pas tous.

Ces légères critiques n'enlèvent pas la valeur de l'ouvrage de ces messieurs, qu'il faut remercier d'avoir entrepris.

LÉON LEFÈVRE.

JURISPRUDENCE

VIDAL CONTRE LA SOCIÉTÉ DES MATIÈRES COLORANTES DE SAINT-DENIS

On lit dans le *Journ. of Soc. of Dyers et Col.* du mois d'octobre dernier :

La Cour d'appel de Paris a donné le 13 mai dernier sa décision en faveur de Raymond Vidal, et il nous paraît intéressant de suivre l'histoire de ce procès.

Dès 1892, Vidal avait découvert une réaction générale pour la production de colorants gris bleus et noirs teignant directement le coton et il s'adressa à la Société des Matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis pour l'exploitation de son procédé. La Société, après un premier refus, convaincue de l'importance du procédé, fit un arrangement avec Vidal en décembre 1893, où l'on stipulait que le premier brevet de Vidal, rédigé avec intention en termes généraux, serait complété par d'autres brevets qui seraient la propriété exclusive de Vidal; d'autre part, Vidal aurait la direction du procédé dans les usines de la Société et serait rémunéré par un salaire fixe et un pourcent sur les profits et, que, de plus, au cas où cette part sur les profits serait inférieure à une certaine somme, Vidal aurait le droit de s'occuper indépendamment de son procédé et de ses brevets à l'étranger, la Société continuant à travailler son procédé avec une licence. C'est ce qui arriva ; Vidal s'occupa de recouvrer sa liberté d'action; la Société revendiqua certains brevets pris pendant la période de travail en commun. Vidal s'y opposa, prétendant que les brevets découlaient de son procédé et ne furent possibles qu'à la suite d'informations fournies par lui, et par conséquent lui appartenaient. Le Tribunal civil de la Seine avait rendu (le 2 juillet 1898) jugement contre Vidal qui fit appel. La Cour d'appel de Paris du 13 mars 1899 a cassé les jugements précédents et décidé que tous les brevets étrangers, à l'exception de trois relatifs aux applications du cachou de Laval et de la paraphénylènediamine, étaient la propriété de Vidal, ce dernier devant payer un quart des frais et la Société de Saint-Denis les trois quarts.

La première E. P. de Vidal (19880 du 1er juillet 1893) comprend la production de mat. col. par l'action du soufre sur les dihydroxybenzènes ortho ou para en présence d'ammoniaque ou d'amines grasses à 130-200°. D'autres brevets revendiquent d'autres classes de composés, et les brevets en question sont relatifs aux composés aminohydroxylés du benzène et du naphtalène. R. L.

* * *

La note que l'on vient de lire appelle quelques explications complémentaires, surtout au point de vue chimique. En effet, la Cour, dans son arrêt, a laissé de côté tout argument technique et elle s'est inspirée uniquement de la convention existant entre Vidal et la Société des matières colorantes, convention sur laquelle nous reviendrons.

Le brevet français initial de Vidal n° 231188 du 1er juillet 1893 indique la préparation de colorants noirs par l'action de l'ammoniaque et du soufre sur hydroquinone. Quand Vidal eut traité avec la Société des matières colorantes pour l'exploitation de son brevet, il fut pris alors à noms communs des brevets pour la préparation de noir par l'action du soufre et du sulfure de sodium sur le *p.*-aminophénol ou les corps qui l'engendrent, le *p.*-nitroso ou nitrophénol, etc.

C'est ce procédé qui est employé pour la préparation industrielle du noir Vidal à l'exclusion de l'hydroquinone, corps relativement d'un prix élevé.

Lorsque Vidal demanda judiciairement la résiliation de son contrat, ce qui amenait la reprise de ses brevets par lui, le Tribunal civil de la Seine lui accorda cette résiliation par jugement du 23 juillet 1896 confirmé par arrêt de la Cour du 3 juin 1897 ; mais il nomma un expert pour apprécier les brevets qui devaient revenir à chacune des parties.

L'expert nommé, M. de Luynes, avait pour mission de faire la part de chacun en examinant tous les documents de la cause, et parmi eux le contrat et la correspondance des parties, versés aux débats. On verra plus loin l'importance de ce point.

L'expert, d'accord avec les parties, divisa les brevets dont la propriété était en litige en trois catégories. Le type des brevets de la 1re catégorie était le brevet français 231188 (action du soufre et de l'ammoniaque sur les dérivés dihydroxylés). A la 2e catégorie appartenaient les brevets genre du n° 236405 (action du soufre et des sulfures alcalins sur les dérivés *p.*-aminohydroxylés et *p.*-diaminés, etc.). Enfin, les brevets de la 3e catégorie avaient trait à la sulfitation des corps obtenus à l'aide des brevets des deux premières catégories.

L'expert concluait de ses recherches scientifiques que les brevets de la 1re catégorie devaient être attribués à Vidal, ce que la Société ne contestait pas, que ceux de la 2e étaient originaux et non des perfectionnements des précédents, et que de ce chef, ils devaient revenir à la Société (sauf ceux s'appliquant aux composés dihydroxylés), et enfin que pour

Digitized by Google

ceux de la 3e catégorie il y avait lieu à partage selon que la sulfitation s'appliquait aux corps protégés par l'un ou l'autre des brevets des deux premières catégories.

Mais l'examen de la correspondance conduisait l'expert à des conclusions opposées. Finalement, il se déclarait incompétent pour interpréter ces résultats contradictoires.

Néanmoins, le Tribunal civil de la Seine, par jugement du 2 juillet 1898, adoptait les conclusions scientifiques de l'expert, attribuait les brevets comme ce dernier l'avait proposé, accordait à Vidal la résiliation de son contrat, mais le déboutait de ses autres demandes et le condamnait à tous les dépens.

Appel fut fait de ce jugement, et le rapport de l'expert de Luynes devint la base de la discussion, Vidal s'efforçant d'en démontrer le mal fondé, la Société cherchant à le confirmer. De part et d'autre des consultations techniques furent demandées à des chimistes. Pour Vidal, ce furent MM. Bardy, Engel, Girard, Vincent Pabst, Desgrez, Fayolle et Ogier; la Société s'adressa à MM. Friedel, Haller, Auger, Léon Lefèvre, Noelting, Otto Witt, Nietzki, Armstrong, Vignon.

Naturellement, les conclusions des experts furent contraires. Les uns (Vidal) concluèrent à l'identité des procédés des brevets des deux catégories et admirent que dans l'action du soufre et de l'ammoniaque sur l'hydroquinone, il se forme du *p.*-aminophénol, et que par conséquent les brevets, type brevet français 236405 qui protègent l'action du soufre et des sulfures sur le *p.*-aminophénol, ne sont pas originaux, mais sont des perfectionnements du brevet initial Vidal 231188 et par conséquent doivent être attribués à ce dernier.

Les autres (Société) repoussèrent l'idée de la formation du *p.*-aminophénol dans la réaction Vidal, et établirent que cette réaction, qui se passe sous pression et en vase clos, est nettement distincte de l'action du soufre et des sulfures sur le *p.*-aminophénol qui a lieu à l'air libre; que les diverses phases de la réaction et les corps produits dans les deux procédés sont essentiellement différents, et que par suite le brevet 236465 est bien original et ne peut être considéré comme un perfectionnement du brevet Vidal 231188.

Placée ainsi entre deux opinions contraires, la Cour n'a pris parti, au point de vue technique, ni pour l'une, ni pour l'autre; elle s'est contentée de dire que les conclusions opposées exprimées par les experts des parties ne combattaient ni n'affaiblissaient les conclusions tirées de l'interprétation du contrat Vidal et Société, et des accords postérieurs, et que ce contrat, éclairé par la correspondance des parties, renfermait les éléments suffisants et nécessaires pour opérer entre lesdites parties la répartition des brevets étrangers.

En effet, l'art. 12 du contrat stipulait que les perfectionnements, quels qu'ils soient, apportés au procédé décrit dans le brevet, et garantis par des brevets ou additions pris aux noms de Vidal et de la Société, resteraient la propriété exclusive de Vidal. D'un autre côté, une lettre de la Société à Vidal contenait, outre la concession à titre gracieux des produits dérivés de la *p.*-phénylènediamine, la reconnaissance des droits de Vidal à la propriété de l'emploi du *p.*-aminophénol.

Le Tribunal de première instance avait admis que Vidal ne pouvait revendiquer cette reconnaissance faite en considération de ses services en prévision de leur continuation et d'une entente commune, mais que, Vidal demandant à recouvrer sa liberté, la concession gracieuse de la Société n'avait plus sa raison d'être.

La Cour n'a pas admis cette thèse. Elle a décidé que les dérivés diaminés (*p.*-phénylènediamine) ayant été concédés gracieusement à Vidal, ne lui appartenaient pas, mais que les autres (*p.*-aminophénol et analogues) auraient été attribués à Vidal en reconnaissance des droits respectifs des parties sans aucun concours gracieux, qu'à cet égard la lettre précitée était suffisamment claire et précise.

La Cour a donc infirmé le jugement du tribunal, en ce qu'il attribuait à la Société de matières colorantes la propriété des brevets de la seconde catégorie relatifs à l'action du soufre et des sulfures sur le *p.*-aminophénol, mais elle l'a confirmé en ce qui concerne les brevets de la première catégorie, qui appartiennent à Vidal, et pour l'accord à la Société des matières colorantes de la partie de ces brevets qui a trait à l'emploi de la *p.*-phénylène diamine pour l'obtention d'un noir par l'action du soufre et des sulfures (1).

Enfin, les brevets de la troisième catégorie sont partagés entre les deux parties selon les corps auxquels ils ont trait.

Comme chacune des parties succombe sur certains points, la Cour a fait masse des dépenses de première instance et d'appel, et en attribue un quart à Vidal et trois quarts à la Société des matières colorantes.

L'affaire n'en restera pas là et nous lisons, dans le rapport du Conseil d'administration de la Société de Saint-Denis à ses actionnaires, qu'il a décidé de porter la question devant la Cour de cassation.

Elle n'est donc pas plus terminée judiciairement que techniquement. Sous ce point de vue, la publication des rapports des experts serait très intéressante et permettrait peut-être d'élucider les questions suivantes : la réaction Vidal (soufre et ammoniaque sur hydroquinone) *dans les conditions énoncées au brevet*, donne-t-elle naissance à du *p.*-aminophénol?

Le noir à l'hydroquinone est-il identique au noir au *p.*-aminophénol?

Mais il est probable qu'il faudra attendre l'arrêt de la Cour suprême pour connaître ces rapports. D'ici de nouveaux travaux auront peut-être permis d'élucider en partie la constitution de ces colorants intéressants.

(1) Noir que la Société des matières colorantes exploite actuellement sous le nom de NOIR SAINT-DENIS.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par ÉD. CRÉTÉ, sur papier pur alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Digitized by Google

TABLES GÉNÉRALES ALPHABÉTIQUES DE L'ANNÉE 1899

I. Table générale des matières.
II. — — des auteurs.
III. — — des couleurs dont il est fait mention.
IV. — — des brevets.
A, par numéros,
B, par noms d'auteurs,
C, par ordre de matières.

I. — TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Alizarine (Progrès réalisés en 1898 dans les colorants d'), 322.
Ananas (Sur la fibre d'), 180.
Apprêt de diverses qualités de tissus de coton imprimés, par M. le Dr *Lauber*, 288.
Association générale entre les industriels et chimistes des industries du blanchiment, de la teinture, de l'impression et des apprêts des fibres textiles, par M. *Léon Lefévre*, 100, 156.
— des teinturiers de Bradfort, 72.
Aziniques (Colorants). Progrès réalisés en 1898.
Azoïques (Nouveaux puces et bruns), par M. *G. Forel*, 172.
— Action des réducteurs sur les couleurs azoïques dérivées des nitranilines, par M. *Jules Brandt*, 191.
— (Colorants), progrès réalisés en 1898, 198.
— Matières colorantes, ouvrage de M. *Jaubert*, 300.
Bibliographie. — *Les matières colorantes azoïques*, par M. G.-F. Jaubert, 300. — *Die Mercerisation der Baumvolle*, par M. P. Gardner, 39. — *The Year book for colorists and dyers*, par M. Harwood Huntington, 104. — *Les progrès récents dans la teinture et l'impression des laines*, par M. Sansone, 186. — *Traité élémentaire de chimie organique*, par M. Bernthsenm, p. 452. — *Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe*, par M. A. Lehne, 452.
Biographie de Camille Kœchlin, par M. *Albert Scheurer*, 301.
Blanchiment du coton, 73. — Progrès réalisés en 1898, 73.
— **électrolytique** du coton, 444.
— — de la pâte de bois, 445.
Bleu d'alizarine. Article solide imitant l'article indigo imprimé, par M. *Sigismond Mahrer*, 138.
Bleu diaminogène (amélioration de la solidité au lavage de ses teintures), par M. *Bruno Marquardt*, 139.
Bleu nitroso (Rongeants colorés sur — et noir d'aniline), par M. *Robert Weiss*, 243.
Bleutage des filés de coton, par M. *Goldowski*, 61.
Bois (Blanchiment électrolytique de la pâte de), 445.
Brevets d'invention français (statistique), 267.
Brevets (Revue des), 30. — *Allemands :* 32, 63, 142, 204, 446. — *Anglais :* 35, 64, 146, 206, 261, 291, 376, 395, 448. — *Français :* 39, 67, 92, 152, 181, 213, 264, 297, 339, 398, 450.
Brillant des tissus de coton. Procédé pour l'augmenter, par M. *G. Knoop*, 174 (Voy. *Mercerisage*).
Bruns et puces azoïques, par M. *G. Forel*, 172.
Campêche (Sur les extraits), par M. *Zubelen*, 52.
Casuarina (Note sur son écorce provenant de l'Inde française), par M. *Piequet*, 245.
Cellulose. Étude au point de vue chimique et de ses rapports avec l'histoire naturelle et les usages industriels, par MM. *Cross* et *Bevan*, 17, 41, 126, 219, 269, 324, 359.
— Note sur quelques nouveaux développements de son industrie, par M. *C. O. Weber*, 251.
Chimiste (Du) et du laboratoire de chimie, considérés comme cause du développement de l'industrie allemande et plus spécialement de l'industrie des matières colorantes, par M. *Élie Laurent*, 117.
Chlorage de la laine pour lui donner le brillant et le craquant de la soie, par M. *J. Mœlher*, 15.
Chromage de la laine, par MM. *W. M. Gardner* et *T. Carter*, 59.
Collège du Yorkshire à Leeds, 454.
Colorants soufrés (Progrès réalisés dans les), 323. — Les colorants soufrés, par M. *Jaecks*, 415.
Comités de chimie des Sociétés industrielles : Mulhouse, 24, 61, 92, 141, 203, 269, 284, 319, 393. — Rouen, 61, 92, 285, 319.
Conservatoire des Arts et Métiers. Nomination de M. Fleurent en remplacement de M. Aimé Girard, décédé, 71.
Correspondance, 39, 72, 137, 300.
— de Manchester, par M. *Sansone*, 109.
Coton. Mercerisage en pièces, par MM. *Smirnoff* et *Rosensthal*, 29. — Teinture du — par M. *O. Piequet*, 278. — Imprégnation des toiles à voiles de —, par M. *E. Gruene*, 57. — Fabrication de tissu de coton imperméable, par M. *E. Gruene*, 57. — Production sur les tissus de — de laques tanno-métalliques de colorants basiques, par M. *Robert-J. Flintoff*, 59. — Progrès réalisés dans la teinture des — en écheveaux, par M. *Bruno Marquardt*, 252. — Progrès réalisés dans l'impression du —, 106. — Procédé pour augmenter le brillant des tissus de —, par M. *G. Knoop*, 174. — Blanchiment, 73. — Colorants directs pour —, 80. Colorants basiques, 82. — Mercerisage, 73. — Mordançage, 78. — Sa filature en Chine, 387.
Couleurs (Action de la lumière, moyens de mesure), par MM. *A. Scheurer* et *A. Brylinski*, 1. — Basiques (composition des laques qu'elles forment avec les couleurs acides), 375. — Expériences sur leur résistance à la lumière, 772. — Essai sur la solidité des —, par M. *J. Herzfeld*, 59.
— **azoïques** modifiées par diazotage ou copulation directe, par M. *Emile Blondel*, 122.
— **diazotables** (procédé simplifié de cuivrage), par M. *E. Grossmann*, 61.
— **nouvelles**, 15, 54, 89, 123, 173, 197, 248, 282, 318, 358.
Cuivrage simplifié des colorants diazotables, par M. *E. Grossmann*, 61.
Diazo-*p*.-nitraniline. Sur sa stabilité en solution chlorhydrique ou acétique, par M. *Buntrock*, 29.
Eaux industrielles (Essai), par MM. *Léo Vignon* et *Louis Meunier*, 240.
Échos et nouvelles, 348.
École de chimie de Mulhouse, par M. *C. Nœlting*, 351.
— de chimie et de physique de la ville de Paris. Sa reconstruction, 71.
— de chimie industrielle de Lyon, 71.
— de tissage et de teinture de Prato en Toscane, par M. *A. Sansone*, 196.
Enlevages à couleurs basiques. Procédé perfectionné pour la production sur fonds teints avec les couleurs directes, par M. *James B. Fothergill*, 140.

Digitized by Google

Essai des eaux industrielles, par MM. *Léo Vignon* et *Louis Meunier*, 240.
Extraits de campêche, par M. *Zubelen*, 52.
Filature du coton en Chine, 387.
Filés de coton (Bleutage des filés de), par MM. *Goldowski*, 61.
Flanelles (De leur apprêt), par M. *Max Kretschmar*, 141.
— De coton (fabrication des articles lainés dits), par M. *A. Sansone*, 193.
Fonds teints en couleurs directes devant être rongés en couleurs (préparation en tannin), par M. *Justin Mueller*, 350.
Gélatine. Emploi de la formaldéhyde pour son dosage, par M. *A. Trillat*, 136.
Gomme vierge végétale (application à l'impression), par M. *Achon-Bitz*, 317.
Histoire documentaire de l'industrie de Mulhouse et environs au XIXe siècle (Annonce de sa publication), 379.
Humidité dans les tissus, 57.
Hydrosulfites d'ammoniaque, par M. *M. Prud'homme*, 105.
— De sodium (Son usage dans la teinture de l'indigo), 138.
Importations et exportations des produits chimiques et couleurs pour l'année 1898.
Impression (Progrès réalisés en 1898), 73, 106. — Sur quelques applications du sulfocyanure d'étain en impression, par M. *L. Caberti*, 237. — Avec la gomme vierge végétale, par M. *Achon-Bitz*, 317. — Sur filés de coton en écheveaux, par M. *Edw. Gruene*.
Indigo (Essai de l'), par M. *C. Rawson*, 375. — Formation dans les procédés d'extraction industrielle, par M. *Bréaudat*, 28. — Fermentation, par M. *M. Nicolle*, 52. — Son marché en 1898, 91. — Article solide au bleu d'alizarine imitant l'article — imprimé, par M. *Sigismond Mahrer*, 138. — Sur les α et β-naphtaline —, par M. *H. Wichelhaus*, 252.
— **artificiel**. Lettre de MM. *Mewburn* et *Ellis* au *Times*, 389. — Réponse de M. *E. C. Schrottky*, 425. — Ses synthèses et sa préparation industrielle, par M. *Vaclav Hanzlik*, 166. — Réclamation de M. *Heyman*, 219. — Réponse de M. *V. Hanzlik*, 219. — Artificiel devant le tribunal de commerce de New-York, 202.
— **bleu et indigo rouge** (Détermination dans l'indigo naturel ou artificiel, par M. *W.-F. Koppeschaaer*, 137.
Indigotine fixée sur tissu. Son dosage par un moyen colorimétrique, par M. *Albert Scheurer*, 5.
— **et indirubine** (Sur leurs oximes), par M. *L.-G. Radcliffe*, 375.
Industrie des matières colorantes artificielles en 1898, par M. *A. Buntrock*, 198, 286.
— De Mulhouse (Histoire documentaire au XIXe siècle), 268, 378.
— suisse des matières colorantes artificielles et des extraits de bois pendant l'année 1898, 388.
— **textiles** et l'impression en Italie, par M. *A. Sansone*, 195.
Jurisprudence. Licences obligatoires de brevets en Grande-Bretagne. Levinstein contre Meister, Lucius et Brüning, 72. — Vidal contre la Société des matières colorantes de Saint-Denis, arrêt de la Cour d'appel, 453.
Lactique. **lactoline** et **lignorosine**, par MM. *Kielmayer*, *Dreher* et *Seidel*, 179.
Lactoline (Voy. *Lactique*, 179).
Laine. Procédé pour chlorer la laine et lui donner le brillant et le craquant de la soie, par M. *J. Moelher*, 14. — Sur son chromage, par MM. *W.-M. Gardner* et *T. Carter*, 59. — Colorants teignant sur bain acide, 28. — Colorants teignant sur mordants, 29. — (Progrès réalisés dans l'impression de la), 108. — Théorie de la teinture, par M. *Cam. Gillet*, 157, 190. — Théorie du mordançage de la —, par MM. *Eberbe* et *Ullfers*, 29. — Essai comme mordants pour — de 44 éléments, par M. *W. Gandourine*, 254.
Laques. Sur la composition de quelques laques formées par les couleurs basiques et acides, par MM. *Baenziger* et *Vlies*, 375. — Tanno-métalliques de matières colorantes basiques produites sur les tissus de coton, par MM. *Robert* et *J. Flintoff*, 59.
Lignorosine, lactique et lactoline, par MM. *A. Kielmayer*, *C. Dreher* et *H. Seidel*, 179.
Livres et procédés de teinture, par M. *O. Piequet*, 112, 175, 278, 355, 426.
Lumière (Action sur les couleurs), par MM. *A. Scheurer* et *A. Brylinski*, 1. — (Expériences sur la résistance des couleurs à la), 7.
Matières colorantes artificielles (Industrie des — en 1898), par M. *Buntrock*, 196, 286. — Pour mordants préparées au moyen du **5**-amino-salicylique, par MM. *A. Fischer* et *F. Schaar-Rosenberg*, 91. — Azoïques préparées avec des dérivés halogénés et nitrés des phénétidines. Relations entre leur nuance et la constitution de ces dérivés, par MM. *F. Reverdin* et *F. During*, 170. (Voy. aussi *Couleurs*.)
Matières colorantes sulfurées, par M. *Jaeck*, 413.
Mercerisage du coton en pièces, par MM. *A. Smirnoff* et *A. Rosenthal*, 29. — Rejet des patentes anglaises Thomas et Prévost, 187. — La question du — en Allemagne, 267. — Lettre de M. Knoop à propos du —, 268. — La question du —. Lettre au sujet de la priorité de l'invention Thomas et Prévost comme inventeurs, 381. — Situation légale du mercerisage en Allemagne, par M. A. *Rœmer*, 383. — Rapport du Dr Springer dans un procès de brevet entre la maison J. Bemberg et la Société anonyme d'industrie textile, ci-devant Dollfus-Miegg, 386, 423.
Monométhylorthotoluidine (Préparation), par MM. *Gnehm* et *Blumer*, 11.
Mordançage de la laine (Théorie du), par MM. *Eberle* et *Ulffers*, 28.
Mordants pour laine (Essai de 44 éléments), par M. *W. Gandourine*, 254.
Mulhouse (Histoire documentaire de son industrie au XIXe siècle), 268, 378.
Musc artificiel, 187.
Nécrologie : Bunsen, 348. — Frankland, 348. — Friedel (Charles), 188. — Huguenin (Édouard), 188. — Leonhardt (Auguste), 452. — Scheurer-Kestner, 380.
Nitraniline diazotée. Sur sa stabilité en solution chlorhydrique et en solution acétique, par M. *Buntrock*, 29.
Nitrites. Sur leur fabrication, par M. *A. Darbon*, 135.
Noir d'impression sur fond β-naphtol (remarques), par M. *L. Caberti*, 254.
Noirs sur soie, 175.
Pailles (Sa teinture et celle des substances analogues), par M. *Reginald B. Brown*, 181.
Parfums artificiels (Les). Ouvrage de M. *Eugène Charabot*, 390.
Pâte de bois (Voy. *Bois*).
Phénylhydrazine (Condensation avec le tannin), 349.
Produits chimiques (Importation et exportation pendant l'année 1898), 102. — Prix en février 1899, 103.
Puces et brun sazoïques nouveaux, par M. *G. Forel*, 172.
Quebracho (Emploi dans la teinture et le mordançage de la laine), par M. *C. Dreher*, 392.
Quinone-oximes. Leur emploi et leur fixation directe sur fibres, par MM. *Ed. Kopp* et *G. Grandmougin*, 259.
Réducteurs alcalins sur les couleurs azoïques des nitranilines, par M. *Jules Brandt*, 190.
Réminiscences d'un chimiste coloriste, par M. *Sansone*, 72.
Rhodamines, fluorescéines (Progrès réalisés en 1898), 320.
Rongeants colorés sur bleu nitroso et sur noir d'aniline (*éch. nos 64 et 65*), par M. *Robert Weiss*, 243.
Rouges sur coton, par M. *Piequet*, 355. — Sur soie, par M. *Piequet*, 115.
Sociétés industrielles. Séances des comités de chimie : Mulhouse, 24, 61, 92, 141, 203, 260, 284, 319, 393, 434, 435. — Rouen, 62, 92, 285, 319.
Soie. Bleus et violets sur —, 113. — Charge de la —, 175. — Jaunes sur —, 117. — Noirs sur —, 175. — Progrès réalisés dans l'impression de la —, 108. — Rouges sur —, 115. — Teinture, par M. *O. Piequet*, 112.
Soie artificielle. Sur sa fabrication au moyen de gélatine, par M. *Adam Millar*, 251. — (Sur une nouvelle),

Digitized by Google

par M. *E. Knecht*, 58. — (Procédés de préparation), 391. — Dite « Soie parisienne ». Lettre de M. *Persoz*. Comparaison des brevets Pauly et du brevet antérieur Dupeissis, 86.
— **tussah** (dégommage, blanchiment et teinture), par M. *C. Heinrich*, 180.
Sulfocyanure d'étain. Sur quelques applications en impression, par M. *Caberti*, 237.
Sumac. Sur ses adultérations, par M. *C. Lamb*, 180.
Tannin. Condensation avec la phénylhydrazine, par M. *A. Pelliza*, 349. — Préparation en — des fonds teints en couleurs directes devant être rongés en couleurs, par M. *Justin Mueller*, 350.
Teinture du coton en écheveaux (Progrès réalisés dans la), par M. *Bruno Marquardt*, 252. — État colloïdal et son application à la théorie de la —, par M. *Krafft*, 290. — Théorie, par M. *C. Otto Weber*, 137. — Théorie de la — de la laine, par M. *Cam. Gillet*, 157, 190. — Théorie de la — en bain acide, par M. *A.-W. Hallitt*, 164. — Progrès réalisés en 1898, 75. — De la paille et des substances analogues, par M. *R. B. Brown*, 181. — De la soie, 112, 172. — De la soie tussah, par M. *C. Heinrich*, 180. — Du coton mercerisé, par M. *F. Kampe*, 443. — Sur le choix des colorants à employer dans la teinture des tissus du vêtement mi-laine en noir, bleu et brun, par M. *Willy Imperatori*, 442. — Des feutres des chapeaux en noir, par M. *Emile Frankel*, 442.
Thiazines, oxazines (Progrès réalisés en 1898), 321.
Tissus (Humidité dans les). Fabrication de — de coton imperméables, par M. *E. Gruene*, 58. — De coton imprimés (apprêts de diverses qualités de), par M. *E. Lauber*, 288.
Titane. Usage de ses composés comme mordants et pigments, par M. *J. Barnes*, 140.
Toiles à voile de coton (Imprégnation), par M. *E. Gruene*, 57.
Toluidine. Sur la préparation de la monométhylortho — par MM. *Gnehm* et *Blumer*, 11.
Triphénylcarbinol (Progrès réalisés en 1898 dans les colorants du), 286.
Université de Nancy. Dédoublement de la chaire de chimie, 71.
Vaporisage des tissus (Brevet Giesler et Dabert). Lettre de M. *Giesler*. Réponse de M. *Albert Scheurer*, 40. — Essais faits en 1878 sur une cuve de vaporisage admettant la vapeur par le haut, par MM. *Albert Scheurer* et *L. Lévy*, 82.
Vert patenté au chrome A (*Kalle*). Polémique à son sujet, par MM. *Elbel*, *Friedlaender* et *Ehrmann*, 187, 435, 439, 440.

II. — TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Achon Bitz. Application de la gomme vierge végétale à l'impression (*éch. n° 79-82*), 317.
Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation. Lettre relative à leurs bleus diphène, 348.
Baenziger et **Vlies**. Sur la composition de quelques laques formées par les couleurs basiques et acides, 325.
Barnes (J.). Usage des composés du titane comme mordants et pigments, 140.
Bernthsen. Bibliographie de son *Traité élémentaire de chimie organique*, 452.
Bevan. (Voy. Cross.)
Binder (Félix). Bistre obtenu par combinaison de la dinitrosorésorcine avec l'ammoniaque.
Blondel (Émile). Couleurs azoïques modifiées par diazotage ou copulation directe, 122.
Blumer (E.). (Voy. Gnehm.)
Brandt (Jules). Action des réducteurs alcalins sur les couleurs azoïques dérivées des nitranilines, 191.
Bréaudat. Formation de l'indigo dans les procédés d'extraction industrielle, 28.
Brown (Reginald-B.). Teinture de la paille et des substances analogues, 181.
Brylinski (Albert). (Voy. Scheurer [Albert]).
Bunsen. Article nécrologique, 348.
Buntrock (A.). Stabilité de la diazo-*p*.-nitraniline en solution chlorhydrique et en solution acétique, 29. — Progrès réalisés dans le blanchiment, la teinture et l'impression en 1898, 73, 106. — Sa réponse à MM. Kalle et Cie, 187. — Progrès réalisés dans l'industrie des matières colorantes en 1898, 198, 286, 320.
Caberti (Dr L.). Sur quelques applications du sulfocyanure d'étain en impression (*éch. nos 60, 61* et *62*), 237. — Remarques sur les noirs d'impression sur fond β-naphtol, 254.
Carter (T.). (Voy. Gardner [W.-M.].)
Charabot (Eugène). Compte rendu de son ouvrage sur les parfums artificiels, 397.
Cross et **Bevan**. Étude de la cellulose au point de vue chimique et de ses rapports avec l'histoire naturelle et les usages industriels, 17, 41, 126, 219, 269, 324, 359.
Darbon (A.). Sur la fabrication des nitrites, 135.
Dreher (C.). Emploi du quebracho dans la teinture et le mordançage de la laine, 393.
Dreher (C.). (Voy. Kielmayer.)
During. (Voy. F. Reverdin.)
Elbel (Charles). Sur la préparation de mat. col. polyazoïques dérivées du **1. 8** aminonaphtol **4. 6** disulfo K, 435.
Eberle et **F. Ullfers**. Théorie du mordançage de la laine, 28.
Erdmann (H.). Sur les propriétés de copulation de l'aminonaphtol disulfo acide K et sur le vert patenté au chrome A de la maison Kalle, 440.
Fischer (A.) et **Schaar-Rosenberg**. Matières colorantes pour mordants préparées au moyen du **5**-aminosalicylique, 91.
Flintoff (Robert.-J.). Production sur les tissus de coton de laques tanno-métalliques de matières colorantes basiques, 59.
Forel (G.). Nouveaux puces et bruns azoïques, 173.
Fothergill (James-B.). Procédé perfectionné pour la production, sur fonds teints avec les couleurs directes, d'enlevages à couleurs basiques, 140.
Frankel (Emile). Teinture des feutres pour chapeaux en noir, 442.
Frankland. Article nécrologique, 348.
Friedel (Ch.). Nécrologie, 188.
Friedlaender (P.). A propos de l'homogénéité du vert au chrome breveté A, 439.
Gandourine (W.). Essai de 44 éléments comme mordant pour laine, 254. — Sur le mercerisage des tissus par M. Paul Gardner, 194.
Gardner (Paul). Compte rendu de son ouvrage : *Die mercerisation des Baumwolle*, 39.
— (W.-M.) et **Carter** (T.). Chromage de la laine.
Giesler (H.). Lettre à propos du brevet Giesler et Dabert, 40.
Gillet (Cam.). Théorie de la teinture de la laine, 157, 190.
Gnehm (R.) et **Blumer** (E.). Sur la préparation de la monométhylorthotoluidine, 11.
Goldovski. Bleutage des filés de coton, 61.
Grandmougin (C.). (Voy. Kopp [Ed.].)
Grossmann (E.). Procédé simplifié de cuivrage des colorants diazotables, 61.
— (J.). Usage de l'hydrosulfite de sodium dans la teinture de l'indigo, 138.
Gruene (Edw.). Imprégnation des toiles à voiles de coton. — Fabrication de tissus de coton imperméables, 58. — Impression sur filés de coton en écheveaux, 442.
Haller. Sa nomination à la chaire de chimie organique de la Sorbonne en remplacement de Friedel, 348.
Hallitt (A.-W.). Théorie de la teinture en bain acide, 164.
Hanzlik (Vaclav). Indigo artificiel. Ses synthèses et sa préparation industrielle, 166. — Réponse à M. Heymann, 219.

Digitized by Google

Heinrich. Dégommage, blanchiment et teinture des soies tussah, 180.
Herzfeld. Essai sur la solidité des couleurs, 59.
Heymann (Bernhard). Lettre à propos de l'indigo artificiel, 219.
Huguenin (Édouard). Nécrologie, 188.
Hummel (J.-J.). Il est l'auteur des expériences sur la résistance des couleurs à la lumière, 72.
Huntington (Harvood). Compte rendu de son ouvrage : *The Year book for chlorists and dyers*, 104.
Imperatori (Willy). Sur le choix des colorants à employer dans la teinture des tissus de vêtements milaine en noir, bleu et brun, 442.
Jaeck. Les matières colorantes sulfurées, 413.
Jaubert (G.-F.). Compte rendu de son ouvrage : *Industrie des matières colorantes azoïques*, 300.
Kalle et **Cie**. Leurs lettres au sujet des noirs et verts au chrome, 187. Réponse à la *Chemiker Zeitung*, 437.
Kampe (F.). Teinture du coton mercerisé, 413.
Kielmayer (A.), **Dreher** (C.) et **Seidel** (H.). Ac. lactique, lactoline et lignorosine, 179.
Knecht. Sur une nouvelle soie artificielle, 58.
Knoop (G.). Procédé pour augmenter le brillant des tissus de coton, 174. — Réponse à M. Gardner, 268.
Kœchlin (Camille). Notice biographique sur sa vie et ses travaux, par M. Albert Scheurer, 300, 301.
Kopp (Éd.) et **Grandmougin** (C.). Emploi des quinones oximes et leur fixation sur fibres, 259.
Koppeschaer (W.-F.). Détermination de l'indigo bleu et de l'indigo rouge dans l'indigo naturel ou artificiel, 137.
Krafft. L'état colloïdal et son application à la théorie de la teinture, 290.
Kretschmar (Max). Apprêt des flanelles, 141.
Lamb (C.). Sur le sumac et ses adultérations, 180.
Laurent (Élie). Du chimiste et du laboratoire de chimie considérés comme cause du développement de l'industrie allemande et, plus spécialement, de l'industrie des matières colorantes, 117.
Lefèvre (Léon). Une association générale entre les industriels et chimistes teinturiers, 100.
Lehne (Adolf). Bibliographie de son ouvrage : *Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe*, 452.
Leonhardt et **Cie**. Lettre au sujet de leur bleu Tolède V, 40.
Leonhardt (Auguste). Article nécrologique, 452.
Lévy (L.). (Voy. Scheurer [Albert].)
Mahrer (Sigismond). Article solide imitant l'article indigo imprimé, fait avec le bleu d'alizarine, 138.
Marquardt (Bruno). Amélioration de la solidité au lavage des teintures du bleu diaminogène, 139. — Progrès réalisés dans la teinture sur coton en écheveaux, 252.
Meunier (Louis). (Voy. L. Vignon.)
Mewburn et **Ellis**. Lettre au *Times* à propos de l'indigo artificiel, 389.
Millar (Adam). Fabrication de soie artificielle au moyen de gélatine, 251.
Moelher (J.). Procédé pour chlorer la laine et lui donner le brillant et le craquant de la soie, 14.
Mueller (Justin). Sur la préparation en tannin des fonds teints en couleurs directes devant être rongés en couleurs, 350.
Nicolle (M.). Sur la fermentation de l'indigo, 52.
Noelting (E.). L'École de chimie de Mulhouse, 351.
Pelliza (A.). Sur la condensation du tannin avec la phénylhydrazine, 350.
Persoz. Lettre sur la nouvelle soie artificielle dite « soie parisienne », 86.
Piequet (O.). Livres et procédés de teinture, 112, 175, 278, 355, 426.
— Note sur l'écorce de *Camarina* provenant de l'Inde française (*éch. n° 59*), 245.
Prud'homme (M.). Sur les hydrosulfites d'ammoniaque, 105.
Radcliffe (L.-C.). Sur les oximes de l'indigotine et de l'indirubine, 375.
Rawson (C.). Essai de l'indigo, 375.
Reverdin (F.) et **During** (F.). Relation entre la nuance de quelques matières colorantes azoïques préparées avec des dérivés halogénés et nitrés des phénétidines et la constitution de ces dérivés.
Roemer (Albert). Situation légale du mercerisage en Allemagne, 383.
Rosenthal. (Voy. Smirnoff.)
Sansone. La fabrication des articles lainés dits flanelles de coton, 193.
Sansone (A.). Les industries textiles et l'impression en Italie, 195.
— L'École de tissage et de teinture de Prato en Toscane, 196.
Sansone. Correspondance de Manchester, 109.
— Progrès récents dans la teinture et l'impression des tissus, 186.
Schaar-Rosenberg. (Voy. A. Fischer.)
Scheurer (Albert). Notice biographique sur la vie et les travaux de Camille Kœchlin, 300, 301.
Scheurer (Albert). Indigotine fixée sur tissu. Son dosage par un moyen colorimétrique, 5.
— Lettre au sujet du brevet Giesler et Dabert sur le vaporisage, 40.
Scheurer (Albert) et **Brylinski** (Albert). Action de la lumière sur les couleurs. Moyens de mesure, 1.
— Indigo fixé sur tissu. Son dosage par le procédé d'extraction à l'acide acétique, 6.
— et **Lévy** (L.). Vaporisage des tissus, essais faits en 1878 sur une cuve de vaporisage admettant la vapeur par le haut, 82.
Scheurer-Kestner. Nécrologie, 380.
Schrottky. Lettre au *Times* au sujet de l'indigo artificiel, 425.
Seidel (H.). (Voy. Kielmayer).
Smirnoff (A.) et **Rosenthal** (B.-A.). Mercerisage du coton en pièces, 29.
Springer. Rapport dans un procès de brevet de mercerisage de la maison Bemberg contre la Société anonyme d'industrie textile, ci-devant Dollfus, Miegg et Cie, de Mulhouse, 386, 423.
Suvern (E.). Procédé de préparation de la soie artificielle, 391.
Trillat (A.). Emploi de la formaldéhyde pour le dosage de la gélatine, 136.
Ulffers. (Voy. Eberle.)
Vidal. Contre la Société des mat. color. de Saint-Denis, arrêt de la Cour d'appel, 453.
Vignon (Léo). Sur l'essai des eaux industrielles, 240.
Vlies. (Voy. Baenziger.)
Weber (Carl-Otto). Sur la théorie de la teinture, 136. — Sur quelques nouveaux développements de l'industrie de la cellulose, 281.
Weiss (Robert). Rongeants colorés sur bleu nitroso et sur noir d'aniline, 243.
Wichelhaus. Sur les α et β-naphtalène indigos, 252.
Zubelen. Sur les extraits de campêche, 52.

III. — TABLE GÉNÉRALE DES COULEURS
dont il est fait mention, avec indication des échantillons.

Alizarine héliotrope BB [*By.*] 429
— — — **R** [*By.*] 426
— — **imprimée mordant d'alumine**, *éch. n° 99* 429
Alizarine héliotrope teinte *n° 100* 429
mordant d'alumine, *éch.*
— — **imprimée mordant de chrome**, *éch. n° 101* ... 429
Alizarine héliotrope teinte *n° 102* 429
mordant de chrome, *éch.*
— — — **laine**, *éch. n° 103*. 429
— — **sur mi soie**, *éch. n° 104*. 429

Digitized by Google

Alizarine saphirol B [*By.*], *éch. nos 45 et 46*..... 78, 174
Azocarmin à l'acide B [*M.*], *éch. n° 41*..... 89
Azofuchsine GN extra [*By.*]. 78
Azonoir à l'acide BL [*M.*]... 79
— — **3BL** [*M.*]..... 79
— — **GL** [*M.*]..... 79
— — **TL** [*M.*]..... 79
— — **TLII** [*M.*]..... 79
Benzobrun au chrome BS [*By.*] 80
— — **5G** [*By.*]..... 80
— **rouge 8G** [*By.*]..... 433
— **vert foncé** [*By.*], *éch. n° 17.*
— **violet foncé B** [*By.*], *éch. n° 17*..... 56
Bleu acétylène 3B [*I.*]..... 249
— — **6B** [*I.*]..... 249
— — **BX** [*I.*]..... 249
— — **3R** [*I.*]..... 249
— **d'anthracène WG extra** [*B.*]..... 79
— **carmin nouveau B** [*By.*] 56, 82, 78
— **crésyle brillant 2B** [*L.*].
— **diamine foncé B** [*C.*]..... 81
— — — **R** [*C.*]..... 81
— **diaminogène BB** [*C.*], *éch. n° 21*..... 123
— — — **savonné**, *éch. n° 23.*
— — — **diazoté et copulé avec β-naphtol**, *éch. n° 22.*
— — — — **savonné**, *éch. n° 24*.....
— **dianil B** [*M.*]..... 81
— — **G** [*M.*]..... 81
— — **2R** [*M.*]..... 81
— — **4R** [*M.*]..... 81
— **diphène B** [*A.*], *éch. nos 71 et 72*..... 284, 348
— — **A** [*A.*]..... 284
— **eboli 2R** [*L.*]..... 432
— **immédiat** [*C.*] *éch. nos 67, 68, 69, 70*..... 251, 282
— **immédiat rongé** [*C.*], *éch. nos 75 et 76*..... 318
— **indigène B** [*I.*]..... 82, 249
— — **BB** [*I.*]..... 82, 249
— — **R** [*I.*]..... 82, 249
— **indol R** [*A.*]..... 82
— **marine paramine R** [*C.R.*]. 81
— — — **2R** [*C. R.*]..... 81
— **mélogène BH** [*S.*], *éch. n° 7.* 16
— — — **diazoté et copulé avec β-naphtol**, *éch. n° 8.* 16
— **naphtaline B** [*M.*]..... 433
— **nil R** [*B.*]..... 82
— **pour laine B** [*A.*]..... 79
— **PRC** [*D. H.*], *éch. n° 48*.... 174
— — **sur laine** [*D. H.*], *éch. n° 98*..... 390
— **tolède V** [*L.*], *éch. nos 11 et 12*..... 40
— **trisulfone B** [*S.*], *éch. n° 5.* 15
— — **R** [*S.*], *éch. n° 6*..... 15
Brun alizarine solide à l'acide [*M.*], *éch. n° 105*..... 431
— **Bismarck T** [*Pic.*], *éch. n° 25*..... 122
— — — **savonné**, *éch. n° 27.* 122
— — — **copulé avec diazo de *p.*-nitraniline**, *éch. n° 26*..... 122
Brun Bismarck T copulé avec diazo de *p.*-nitraniline..
— — **savonné**, *éch. n° 28*... 122
— **chlorantine R** [*I.*]..... 82
— **dianil BD** [*M.*]..... 81
— **kryogène** [*B.*]..... 248
— **Pluton R** [*By.*]..... 80
— **trisulfone B** [*S.*]..... 16
— — **G** [*S.*]..... 16
— — **2G** [*S.*]..... 16
Casuarina (Extrait de), *éch. n° 59*..... 245
Chromocyanine B [*D. H.*], *éch. n° 96*..... 390
— **V** [*D. H.*], *éch. n° 47*.... 174, 250
— — **sur laine** [*D. H.*], *éch. n° 94*..... 390
Cross-dye-black BB [*H.*]..... 81
Diazobleu d'indigo B [*By.*]... 80
— — **foncé 3B** [*By.*]..... 80, 124
— **noir 2B** [*By.*]..... 80
— **violet R** [*By.*]..... 80
Eosine solide à l'acide G [*M.*], *éch. n° 42*..... 90
Gallocyanine brillante [*D.H.*] *éch. n° 52*..... 197
Gris de Hesse S [*L.*]..... 81
Indalizarine R [*D. H.*], *éch. n° 63*..... 250
— **R sur laine** [*D. H.*], *éch. nos 95 et 97*..... 390
Indochromine T [*S.*], *éch. n° 38*..... 90
Indochromogène S [*S.*], *éch. nos 77 et 78*..... 319
Jaune au chrome G [*By.*], *éch. n° 18*.....
— **diamine solide AR** [*C.*]... 81
— **dianil G** [*M.*]..... 81, 197
— — **3G** [*M.*]..... 81, 197
— — **RM**, *éch. n° 35*..... 197
— **chlorantine T** [*I.*]..... 81
— **janus G** [*M.*]..... 82
— **polyphényl R** [*G.*]..... 81
— **solide pour mordant G** [*B.*]..... 79
Lilas chlorantine [*I.*]..... 82
Naphtindon BR [*C.*]..... 82
Nérol B [*A.*]..... 319
— **BB** [*A.*]..... 319
Noir à froid B [*A.*]..... 80, 124
— — **R** [*R.*]..... 80, 124
— **pour coton C** [*B.*]..... 80
— **d'alizarine solide T** [*By*]. 79
— **d'anthracène à l'acide SW** [*C.*]..... 79
— **d'anthraquinone** [*B.*].... 248
— **azoïque acide TL extra**, *éch. n° 57*.....
— **bleu direct 2B** [*By*]..... 248
— **bleu phénol** [*By.*]..... 79
— **carbide BO** [*I.*], *éch. n° 19.* 57
— **carbide B** [*I.*], *éch. n° 33*.. 123
— — — **savonné**, *éch. n° 35.*
— — **copulé avec diazo de nitrobenzidine**, *éch. n° 34.* 122
— — — .....
— — — **savonné**, *éch. n° 36.* 122
— **Columbia FF extra** [*A.*], *éch. n° 73*..... 286
— **au chrome patenté TS** [*K.*]..... 79
— **diamant 2B** [*By.*]..... 432
Noir dianil PG [*M.*]..... 81
— — **PR** [*M.*]..... 81
— **direct V** [*S.*]..... 16, 82
— **direct 2B** [*By.*], *éch. n° 74.*
— **Domingue au chrome D** [*L.*]..... 80
— **d'ébène 1718** [*I.*], *éch. n° 20.* 56
— **immédiat V extra** [*C.*], *éch. nos 9, 10, 66*..... 16, 251
— **isodiphényle R** [*G.*]..... 81
— **polyphényl B** [*G.*]..... 81
— **janus O** [*M.*]..... 82
— — **1** [*M.*].....
— — **2** [*M.*]..... 82
— **naphtacyl** [*D.*]..... 432
— **naphtylamine S** [*C.*]... 79, 99
— — **T** [*C.*]..... 79
— **noir direct RW** [*By.*].. 80, 125
— — **G**..... 124
— **oxydiamine A** [*C.*]..... 81
— — **D** [*C.*]..... 81
— — **RMW** [*C.*]..... 81
— **patenté M extra** [*K.*].. 79, 187
— — **au chrome T** [*K.*].. 80, 187
— — — **TB** [*K.*]..... 80, 187
— — — **TR** [*K.*]..... 80, 187
— — — **TS** [*K.*]..... 80, 187
— **pour mi-laine RB** [*By.*]... 248
— **pour laine N4B** [*By.*], *éch. n° 58*..... 79, 125
Saint-Denis [*I.*]..... 455
— **Vidal concentré** [*P.*], *éch. nos 91, 92 et 93*..... 390
Orangé diamine D [*C.*]..... 81
— — **DC** [*C.*]..... 81
— — **G** [*C.*]..... 81
— — **GC** [*C.*]..... 81
— *d'o.*- et *m.*-**nitraniline**, *éch. nos 51 et 53*..... 191
— **oxydiamine GR** [*C.*]..... 249
— **pyramine 3G** [*B.*]..... 250
Phénocyanine R [*D. H.*], *éch. n° 54*..... 197
Puce benzidine [*I.*], *éch. n° 49.* 172
— **tolidine** [*I.*], *éch. n° 50*.... 172
Résoflavine en pâte [*B.*].. 79, 125
Roses diamine GD [*C.*]..... 81
— — **BG** [*C.*]..... 81
— **de rosophénine** [*Cl. C°*], *éch. n° 37*..... 89
Rouge chlorantine 4B [*I.*] .. 435
— — — **8B** [*I.*]..... 433
— **diamine 10B** [*C.*]..... 81
— *p.*-**nitraniline imprimé**, *éch. nos 51 et 52*..... 191
— **salicine B** [*K.*]..... 250
— — **G** [*K.*]..... 250
— — **2G** [*K.*]..... 250
Sels couleurs W [*K.*], *éch. nos 13, 14, 15, 16*..... 55
Sétocyanine [*G.*], *éch. nos 40 et 44*..... 90, 173
Sétoglaucine [*G.*], *éch. nos 39 et 43*..... 90, 173
Vert d'alizarine foncé W en pâte..... 79
— **au chrome patenté A** [*K.*]..... 79, 187, 435
— — — **TS** [*K.*]..... 79
— **naphtaline V** [*M.*], *éch. n° 56*..... 198
— — **concentré** [*M.*]..... 198
Violet trisulfone B [*S.*]..... 16

Digitized by Google

IV. — TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS ACCORDÉS

A. — Par numéros.

a. *Brevets allemands.*

D. P.		D. P.		D. P.		D. P.		D. P.		D. P.	
97256	33	99354	146	100312	145	101525	143	102103	205	103506	446
97932	32	99401	146	100313	145	101541	143	102231	205	103574	447
98235	32	99468	34	100556	64	101577	143	102313	206	103575	447
98711	32	99486	33	100613	64	101709	205	102314	207	103723	447
98804	144	99545	470	100700	144	101861	204	102332	205	104102	447
98890	33	99611	63	100779	64	101862	204	102530	204	104359	447
98910	35	99612	63	100780	64	101915	205	102532	205	104494	447
98941	145	99682	35	100880	64	101918	204	102659	206		
99222	32	99755	34	101152	143	101919	204	102672	206		
99241	146	99756	34	101371	142	102017	205	102913	447		
99337	33	100136	63	101426	143	102070	204	103042	206		
99338	34	100138	64	101487	143	102071	204	103505	446		

b. *Brevets anglais.*

E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.	
1897		29308^{97}	146	4067^{98}	296	10814^{98}	396	16720^{98}	66	23260^{98}	211
9462^{97}	395	29317^{97}	148	4211^{98}	147	10875^{98}	395	16965^{98}	448	23359^{98}	293
11078^{98}	147	29631^{97}	65	4222^{98}	264	11260^{98}	262	16996^{98}	398	23400^{98}	213
11601^{97}	66	29691^{97}	147	4430^{98}	213	11419^{98}	398	17135^{98}	262	23435^{98}	448
13797^{97}	24	29842^{97}	151	4545^{98}	148	11436^{98}	397	17159^{98}	64	23615^{98}	448
14639^{97}	66	30052^{97}	150	4612^{98}	213	11583^{98}	397	17260^{98}	396	23644^{98}	449
14868^{97}	38	30118^{97}	64	4613^{98}	293	11585^{98}	397	17650^{98}	396	23827^{98}	398
15587^{97}	66	30323^{97}	148	4624^{98}	207	11633^{99}	206	18134^{98}	66	23985^{98}	449
17502^{97}	450	30446^{97}	65	4764^{98}	218	11643^{98}	212	18217^{98}	264	24013^{98}	207
17397^{97}	65	30877^{97}	147	5257^{98}	211	11650^{98}	396	18477^{98}	36	24286^{98}	449
19260^{97}	37	**1898**		5521^{99}	397	11682^{98}	66	18604^{98}	396	24830^{98}	449
19498^{97}	37	223^{98}	147	5717^{98}	213	11894^{98}	395	18697^{98}	398	24177^{98}	449
19498^{97}	37	233^{98}	147	5746^{98}	148	11927^{98}	396	18868^{98}	395	28183^{98}	449
20210^{97}	66	336^{98}	152	5915^{98}	211	11951^{98}	397	19009^{98}	449	25620^{98}	264
20213^{97}	66	338^{98}	152	5916^{98}	211	12085^{98}	262	19075^{98}	448	26060^{98}	206
21794^{97}	66	350^{98}	66	5916^{99}	211	12020^{98}	395	19088^{98}	395	26061^{98}	261
21968^{97}	36	417^{98}	66	6056^{98}	148	12118^{98}	148	19103^{98}	395	26261^{98}	208
22121^{97}	64	445^{98}	147	6533^{98}	36	12379^{98}	30	19321^{98}	291	26957^{98}	213
23227^{97}	35	509^{98}	148	6546^{98}	148	12584^{98}	151	19327^{98}	448	27240^{98}	207
23268^{97}	66	526^{98}	149	6651^{98}	66	12596^{98}	261	19324^{98}	397	27372^{98}	263
24287^{97}	35	600^{98}	292	6828^{98}	213	12635^{98}	263	19470^{98}	206	27529^{98}	263
24410^{97}	36	676^{98}	65	7687^{98}	263	12669^{98}	32	19645^{98}	148	28107^{98}	65
24468^{97}	152	704^{98}	152	7688^{98}	263	12908^{98}	66	19698^{98}	449	28467^{97}	64
24506^{97}	151	705^{98}	152	7690^{98}	397	13167^{98}	211	19767^{98}	396	30323^{98}	213
25136^{97}	35	706^{98}	152	7877^{98}	207	13201^{98}	262	19849^{98}	448	30384^{98}	294
25234^{97}	37	979^{98}	148	8078^{98}	292	13453^{98}	262	19994^{98}	65	**1899**	
25564^{97}	66	980^{98}	148	8106^{98}	150	13459^{98}	395	20063^{98}	397	282^{99}	448
25756^{97}	35	1020^{98}	150	8108^{98}	150	13564^{98}	263	20445^{98}	261	283^{99}	448
25942^{97}	64	1214^{98}	148	8153^{98}	213	14220^{98}	398	20447^{98}	208	284^{99}	448
25948^{97}	148	1431^{98}	147	8235^{98}	397	14364^{98}	395	20576^{98}	264	1103^{99}	209
26172^{97}	146	1541^{98}	147	8589^{98}	398	14450^{98}	396	20801^{98}	448	1634^{99}	213
26247^{97}	65	1634^{98}	150	8635^{98}	212	14465^{98}	395	20807^{98}	398	1678^{99}	395
26419^{97}	36	278910^{98}	30	8665^{98}	291	14728^{98}	261	21075^{98}	449	1881^{99}	448
26442^{97}	64	1749^{98}	66	9003^{98}	396	15131^{98}	398	21157^{98}	397	2503^{99}	211
26538^{97}	65	1839^{98}	295	9021^{98}	213	15300^{98}	150	21415^{98}	397	2816^{99}	208
27020^{97}	65	1929^{98}	213	9338^{98}	211	15381^{98}	294	21471^{98}	448	2961^{99}	207
27032^{97}	64	2207^{98}	66	9506^{98}	212	15502^{98}	396	21575^{98}	450	3202^{99}	213
27051^{97}	36	2307^{98}	296	9792^{98}	262	15724^{98}	396	21596^{98}	397	3300^{99}	262
27435^{97}	149	2603^{98}	213	9966^{98}	395	15819^{98}	395	21616^{98}	206	3393^{99}	212
27750^{97}	66	2882^{98}	207	10125^{98}	397	15907^{98}	395	21833^{98}	450	3680^{99}	208
27937^{97}	66	2915^{98}	263	10205^{98}	37	15948	396	21839^{98}	397	4227^{99}	207
28090^{97}	37	3172^{98}	207	10275^{98}	295	15949	396	22104^{98}	398	4779^{99}	208
28491^{97}	151	3391^{98}	208	10425^{98}	150	15950	396	22106^{98}	448	5004^{99}	208
28604^{97}	36	3604^{98}	264	10433^{98}	261	16220^{98}	207	22207^{98}	398	5043^{99}	398
28631^{97}	150	3678^{98}	208	10596^{98}	213	16475^{98}	396	22439^{98}	213	5650^{99}	396
28707^{97}	64	3749^{98}	151	10597^{98}	211	16475^{98}	396	22765^{98}	450	5926^{99}	395
29061^{97}	146	4045^{98}	147	10757^{98}	397	16564^{98}	395	23254^{98}	448	5965^{99}	208

Digitized by Google

E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.	
6211[99]	209	7951[99]	395	9435[99]	210	10516[99]	208	11544[99]	207	13724[99]	262
6780[99]	210	7952[99]	395	9690[99]	209	10590[99]	207	11736[99]	210	15719[99]	208
7097[99]	208	7953[99]	395	9713[99]	208	11077[99]	207	12119[99]	210	16122[99]	208
7581[99]	398	8075[99]	208	10293[99]	450	11250[99]	207	12676[99]	207	16667[99]	207
7867[99]	395	8164[99]	398	10315[99]	209	11420[99]	395	13164[99]	395	19868[99]	396
7868[99]	395	9165[99]	209	10434[99]	209	11437[99]	209	13165[99]	395		

c. *Brevets français.*

B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.	
211035 ad.	96	278910	30	281715	100	283570	184	286136	345	287850	403
243315 ad.	97	279307	156	281728 ad.	152	283587	185	286287	341	287894	403
256156 ad.	264	279381	69	281917	93	283587 ad.	267	286327	345	287903	450
263251 ad.	98	279462	68	282064	98	283587 ad.	404	286351	346	287924	405
265164 ad.	67	279462 ad.	154	282065	98	283588	185	286392	346	287935	402
266999 ad.	298	279589	96	282087	93	283705	214	287401	346	287971	399
266999 ad.	403	279591	96	282128	153	283737	181	286422	346	287981	400
267848 ad.	97	279661	70	282128 ad.	401	284024	214	286426	347	287998	407
269233 ad.	214	280142 ad.	182	282271	153	284040	218	286427	346	288135	401
269849 ad.	153	280142 al.	264	282383	156	284094	215	286465	401	288220	398
271609 ad.	340	280248	252	282404	154	284170	214	286496	341	288308	400
271609 ad.	400	280326	70	282530	152	284226	217	286526	409	288348	400
271909 ad.	98	280329	98	282578	153	284324	218	286571	299	288475	401
272604 ad.	182	280354	94	282619	153	284324 ad.	409	286601	343	288476	401
272925 ad.	343	280372	97	282691	154	284358	218	286684	402	288477	401
274483	30	280372 ad.	340	282757	152	284387	214	286695	300	288509	400
275365	100	280407	67	282879	152	284421	218	286701	297	288511	403
275438	69	280440	95	282937	153	284444	215	286725	297	288513	408
— ad.	69	280444	95	282958	153	284721	218	286813 ad.	339	288514	402
— ad.	69	280454	69	283013	153	284723	265	286813	340	288545	402
— ad.	69	280462 ad.	152	283083	98	284741	265	286888	298	288560	402
276137	156	280514	93	283098	184	284775	265	286961	341	288561	400
276137 ad.	346	280514 ad.	213	283100	183	284907	266	287071	340	288639	399
276258 ad.	399	280639	93	283180	183	285008	266	287151	341	288666	399
276512	30	280795	70	283181	182	285036	99	287180	339	288733	412
276528 ad.	345	280848	94	283188	184	— al.	299	287202	342	288776	402
276555	98	280856	95	283216	182	285133	298	287342	340	288820	399
276555 ad.	409	280911	92	283240	181	285153	299	287350	341	288839	404
276922 ad.	185	280914	96	283349	181	285194	300	287460	339	288858	402
276941	31	280914 ad.	399	283350	216	285245	300	287461	342	288942	407
276941 ad.	266	280925	96	283400	182	285253	265	287514	340	288943	408
277031	67	281016	70	283406	185	285360	265	287518	340	288957	399
277366 ad.	266	281125	97	283414	184	285361	265	287572	339	288999	403
277433 al.	266	281165	95	283414 ad.	401	285418	264	287656	403	289008	409
278061 ad.	152	281178	93	283450	216	285456	265	287678	340	289128	402
278116 ad.	95	281333	95	283476	183	285569	411	287682	401	289179	404
278442	68	281366	70	283499	185	285820	342	287722	340	289244	402
— ad.	68	281375	100	283559	184	285877	343	287793	405		
278517	156	281514	100	283559 al.	298	285953	345	287814	404		
278600	32	281659	98	283	184	286003	298	287839	398		

B — Par noms d'auteurs.

Actien Gesellschaft für Anilin fabrik. (Berlin).

B. F.	271609 add.	340
	271609 add.	400
	279589 add.	96
	279591 add.	96
	280142	182
	280142 add.	264
	280372	97
	280372 add.	340
	283559	184
	283559 add.	298
	283406	185
	284170[98]	214
	286725	297
	286888	298
	287180	339
	287514	340
	287572	339
	287678	340
	287722	340
	288308	400
D. P.	101918	204
	102070	204
	102071	204
	103505	446
	104102	447
E. P.	676[97]	148
	676[98]	65
	11436[98]	397
	12676[99]	207
	13201[98]	262
	16474[98]	396
	16475[98]	396
	19868[98]	396
	24410[97]	36
	26419[97]	36
	27051[97]	36

Andersen, Westengaard Zerener.

E. P.	4764[98]	213

Atterbury, Macalpine, Alcool Syndicate Ld.

E. P.	2961[99]	207

Augsburger Kammgarn Spinnerei.

B. F.	289008	409

Bachert M. et D. Webster O'Neil.

E. P.	10425[98]	150

Backlaus A.

E. P.	3087[97]	147

Badische (Anilin und Soda fabrik).

B. F.	283	184
	269849 add.	153
	280914	96
	280914 add.	399
	282958	153
	283083	98
	283100	183
	283400	182
	283476	183
	284741	265
	286961	341
	287202	342
	287850	403
	288511	403
D. P.	101152	143
	101371	142
	101525	143
E. P.	9338[98]	211
	10597[98]	211
	13564[98]	263

Digitized by Google

15948 98 396
15949 99 396
15950 98 396
19994 98 65
20063 98 397
20210 97 66
21157 98 397
21833 98 450

Bailey, Hey.
E. P. 7877 98 207

Barbelenet.
B. F. 281715 100

Basse et Faure.
B. F. 280911 92

Basset.
B. F. 278061 152
E. P. 24013 99 207

Baswitz, Ch.
D. P. 100700 144

Bauer et C°.
E. P. 1541 98 147

Bayer (Farben fabriken vorm. F.).
B. F. 243315 add. 97
266999 add. 298
266999 add. 403
269233 add. 214
280856 95
281125 97
282530 152
283188 184
284907 266
286684 add. 402
286684 297
287682 401
288348 400
288509 400
288560 402
288561 400
288639 399
288999 403
289128 402
D. P. 99337 33
99468 34
100136 63
100138 64
101426 143
101486 143
101541 143
101861 204
101919 204
102532 205
103575 447
E. P. 2882 98 207
3391 98 208
5257 99 211
6211 99 209
8635 98 212
9966 98 395
10590 99 207
11894 98 395
13453 98 262
14364 98 395
19009 98 449
19698 98 449
20801 98 448
21075 98 449
27020 97 65
28090 97 37

Bedford J.-E. et C.-S. Bedford.
E. P. 11585 98 397

Behnisch.
E. P. 350 98 66

Bentz.
E. P. 20213 97 66

Bergmann.
E. P. 5926 99 395

Berry, Boake, Roberts et C°.
E. P. 15819 98 395

Bertrand et Latruffe.
B. F. 286426 347
286427 346

Béthisy.
E. P. 11927 98 396

Bimdgens F.-W.
D. P. 97256 33

Blanck.
B. F. 284024 98 214

Bœhringer.
B. F. 281165 95
281728 152
E. P. 1678 99 395
20447 98 208
23227 97 35
26261 98 208
33000 98 262

Bohn.
E. P. 14450 98 396

Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas.
B. F. 283349 181

Bouret, Long et Verbière.
B. F. 280407 67

Bradley, Jacobs.
E. P. 26060 98 206
26061 98 261

Brandts. R.
B. F. 286496 341
E. P. 10205 98 37

Brissonnot.
E. P. 5650 99 396

Brueder et C°.
B. F. 279661 70
E. P. 17650 99 396

Buch et Landauer.
D. P. 102313 206

Buhler F.
E. P. 6651 98 66

Bunzel.
E. P. 5717 98 213

Burton.
B. F. 283499 185
E. P. 14220 98 398
23827 98 398

Cadgène.
E. P. 4613 98 293

Cameron H. et J. Mac Larren Molloch.
E. P. 30052 97 150

Cassella.
E. P. 445 98 147
12635 98 263
19327 98 448
25136 98 35
25234 97 37
28107 98 65

Charley.
E. P. 18697 98 398

Chemische Fabrik Griesheim.
E. P. 11650 98 396

Chemische Fabrik von Heyden.
E. P. 24287 98 35

Chemische Fabrik Rhenania.
E. P. 282 448
283 448
284 448

Chininfabriken Zimmer et C°.
E. P. 13459 98 395
16564 98 395

Classen.
E. P. 5965 98 208
25942 98 64

Clayton.
B. F. 286465 401

Cohnen B.
B. F. 278910 30

Colmen.
B. F. 284094 98 215
E. P. 12379 98 30

Cie Parisienne.
B. F. 256156 add. 264
276555 add. 409
276555 98
277366 266
277433 266
B. F. 278116 95
280329 98
282128 153
282128 add. 401
282271 153
282879 152
282937 153
283013 153
283216 182
283414 184
283414 add. 401
284723 99 265
285003 266
285253 99 266
285360 99 265
286071 99 297
287460 339
287894 403
288135 401
288514 402
288545 402
288776 402
288820 399
288858 402

Cie prod. chim. Saint-Fons.
B. F. 280354 94

Corron.
B. F. 276922 add. 185
279462 68
279462 add. 154

Coudert F. R.
E. P. 17159 98 64

Courbet.
D. P. 102231 205

Crowthev.
B. F. 286526 409

Crepet et Ratiguier.
D. P. 100312 144

Curtis A.
E. P. 8106 98 150

Dahl.
D. P. 101862 204
E. P. 13167 98 211

Danty.
B. F. 287903 450

David H.
B. F. 276528 add. 345
276941 31
276941 add. 266
E. P. 10246 98 31
26247 97 65

Dean, Knowles et Barker.
E. P. 27435 97 149

Dehaitre.
B. F. 288733 412

Dejey.
B. F. 285086 299

Delharpe C. A.
E. P. 30323 97 148

Destoop.
B. F. 285877 342

Deutsche, Patent, Mesmaschinen.
B. F. 285569 411

Dillon et King.
E. P. 5521 99 397
7581 99 398

Dommer.
B. F. 281659 98

Donnersmarck.
B. F. 280848 94
280248 252

Dolder.
B. F. 287924 405
289179 404

Dopp E.
D. P. 102314 206

Douglas G.
E. P. 23268 97 66
2915 98 263

Dreyfus S. et Clayton Aniline C°.
E. P. 11544 98 207

Dreyfus et Green et Cie.
E. P. 20445 98 261

Durand, Huguenin.
B. F. 284775 99 265
287350 341
E. P. 21415 98 397

Duverger.
B. F. 285133 298

Ehrenberg.
E. P. 14465 98 395

Elbers W.
E. P. 509 et 6546 148

Elbs et Wülfing.
E. P. 12696 98 261

Entwisle et Kenyon. Ld, R. W. et W. Kenyon. J. L. Sharrak.
E. P. 336 98 152
338 98 152
417 98 66
2207 98 66

Erban Frantz.
E. P. 1634 98 213

Erban et Pick.
E. P. 1634 98 150

Erdmann.
B. F. 287839 398

Esser et Scheider à Reichenberg.
D. P. 99354 146

Fabriques Bâloises.
B. F. 280925 96

Fab. Thann et Mulhouse.
E. P. 28467 97 64

Fairbanks.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer (Voy. Bayer).

Farbwerke vorm. Meister Lucius et Bruning (Voy. Meister).
B. F. 282404 154

Fenton et Sladen.
E. P. 27032 97 64

Floquet et Bonnet.
B. F. 263251 98

Florin et Lagache.
B. F. 284040 98 218

Frantz.
D. P. 104494 447

Frémery et Urban.
B. F. 286692 300

Fries.
B. F. 286601 343

Gans.
E. P. 7097 99 208

Gartside et Cie.
B. F. 284721 99 218

Gassmann.
B. F. 285194 300

Gasmann Ch. et Monet.
D. P. 99756 43

Gassner.
B. F. 276512 30
E. P. 7687 98 263

Geigy.
B. F. 280514 93
280514 add. 213
286571 299
D. P. 100613 64
E. P. 17135 98 262
27372 98 263
19498 97 37

Gence, Ragon et Droulers.
E. P. 16667 98 207

Gendre.
B. F. 281917 93

Gerlach.
E. P. 15381 98 294

Gesell, Theer et Erdol.
B. F. 287935 402398

Giesler.
B. F. 283588 185

Digitized by Google

Goldberg, Sieper-mann, Flemming.
E. P. 29308^{97} 146
Goldschmidt M.
F. P. 26172^{97} 146
9799^{98} 262
Gottliffe.
E. P. 11951^{98} 397
Graisset.
B. F. 67
Green A. G., R. J. Lévy.
E. P. 23260^{98} 211
Green A. G. et Mayenberg.
E. P. 1431^{98} 147
Green, Meyenberg, Clayton Aniline C°.
E. P. 3393^{98} 212
Green, Wahl and Clayton Aniline.
E. P. 6780^{98} 210
Gros et Boucart.
B. F. 283587 185
283587 add. 267
283587 add. 404
Grouchy.
B. F. 276137 156
276137 add. 346
Gutmann.
E. P. 16220^{98} 207
Haafield W. et H. et Summer.
E. P. 19260^{97} 37
Hall.
E. P. 19324^{98} 397
Hamilton.
E. P. 4067^{98} 296
Hargreaves J.
E. P. 15502^{98} 396
Hargreaves J. et Duxbury.
E. P. 1749^{98} 66
Haubold Jeune à Chemnitz.
D. P. 99401 146
Hauff.
E. P. 3680^{98} 208
11077^{98} 207
11078^{98} 147
Hawliczek.
E. P. 15907^{98} 395
Heberlein.
B. F. 288839 404
E. P. 17302^{97} 213
27529^{98} 263
Heelmers.
E. P. 5004^{98} 208
Heibling.
E. P. 4624^{98} 207
Helmers.
E. P. 10875^{98} 395
Hepbrun.
E. P. 10814^{98} 396
Hercelle-Leruste.
E. P. 22207^{98} 398
Herz et Levinstein.
E. P. 12119^{98} 210
Hill J. F. et C° et S. Wrigley.
E. P. 25948^{97} 148
Hoken.
B. F. 288943 408
E. P. 8153^{98} 213
Holtschmidt.
D. P. 98711 32
Horack.
E. P. 11601^{97} 66
Howarth et Grant.
E. P. 26957^{98} 213
Hurter et United, Alkali C°.
E. P. 2816^{99} 208
T. Ingham.
E. P. 27937^{97} 66
Institut pharmaceut. L. W. Gans.
E. P. 29061^{97} 146
Irwin.
E. P. 8665^{98} 291
W. Jacoby.
D. P. 99222 32
Jaehn.
B. F. 278517 156
Jaffé et Darmstaedter.
E. P. 11420^{98} 395
Jean.
B. F. 287151 341
Jentsch.
B. F. 274483 30
Johnson, Milbrath, Holtz, Manegold.
E. P. 4612^{98} 213
Johnston, Blaine, Marshall.
E. P. 4430^{98} 231
Kalle et Cie.
B. F. 282383 156
282619 153
283180 183
283181 182
284226 217
284324 218
284324 add. 409
286813 add. 339
286813 340
D. P. 99486 33
E. P. 9713^{98} 208
10433^{98} 261
10434^{98} 209
11259^{98} 207
11260^{98} 262
21579^{98} 450
Kearns et Barnes.
E. P. 8589^{98} 398
Klar et Schultze.
B. F. 288957 399
Kleinewefers Shone.
B. F. 265164 67
D. P. 102672 206
Kœchlin Horace.
E. P. 15587^{97} 66
Kraemer et Aktienges. für Theer und Erdol Industrie.
E. P. 7868^{98} 395
7867^{98} 395
7868^{98} 395
Kreis.
B. G. 280639 93
Krissmanech et Auderieth.
B. F. 281375 100
Krische et Spitteler.
B. F. 272604 182
Krusche.
E. P. 8164^{99} 398
Kimmins.
E. P. 8235^{98} 397
Kipling et Arnold.
D. P. 101709 205
Ludwig.
B. F. 280440 95
280444 95
Leonhardt.
B. F. 211035 96
E. P. 23615^{98} 449
24830^{98} 449
28604^{97} 36
Liebmann A.
D. P. 98910 35
Levinstein.
E. P. 21968^{97} 36
Liesegand.
B. F. 288666 399
Lereugle.
B. F. 285153 299
Lowe.
E. P. 2307^{98} 296
Luck et Cross.
E. P. 18868^{98} 395
Litynski, Kurowski, Rodakiewicz.
E. P. 16996^{98} 398
Lelong de Dreneuc.
B. F. 284421^{98} 218
Lowe H. A.
E. P. 17397^{97} 65
Lepetit, Dollfus, Gansser.
E. P. 2603^{98} 213
Lagache.
E. P. 11633^{98} 206
Lacroix.
E. P. 3172^{98} 207
Langley, Whittingham, Harris.
E. P. 28932^{97} 152
Longmore J.
E. P. 704, 705
704^{98} 152
705^{98} 152
706^{98} 152
Landolt H.
B. F. 283737 181
Lepetit Dollfuss à Milan.
D. P. 101577 143
Lévy R. J. et Clayton.
E. P. 4045^{98} 147
Levinstein et Herz.
E. P. 12118^{98} 148
Laag H., C. et M. Rutler.
E. P. 29317^{97} 148
Mac-Corvan.
E. P. 22765^{98} 450
Mac Donald et Boyle.
E. P. 14858^{97} 38
Mac-Farlane-Stanbury.
E. P. 3678^{98} 208
Major et Wood.
B. F. 286327 344
Maemecke.
E. P. 15719^{98} 208
Maertens.
E. P. 18217^{98} 264
Manufacture Lyonnaise.
B. F. 271609 add. 98
279381 69
281333 95
286287 341
288220 398
Manufacture Prod. chim. du Nord et Boulenger.
B. F. 285418 264
Marot.
B. F. 278442 68
Marot C. et Bonnet A.
D. P. 102332 205
E. P. 26538^{97} 65
Nardsen (The).
D. P. 103506 446
Marr A.
B. F. 283705 214
E. P. 8078^{98} 292
Marshall.
B. F. 287998 407
Mather W.
D. P. 99241 146
Mather, Ormesher.
E. P. 9021^{98} 213
Meister Lucius.
B. F. 282578 153
D. P. 99338 34
99611 63
99612 63
99755 34
100556 64
102530 204
103723 447
E. P. 28787^{97} 64
30118^{97} 64
30446^{97} 65
4545^{98} 148
6056^{98} 148
6533^{98} 36
9506^{98} 212
9690^{98} 209
10516^{98} 208
10596^{98} 213
11437^{98} 209
11643^{98} 212
13724^{98} 262
14728^{98} 261
15724^{98} 396
21596^{98} 397
21839^{98} 397
22106^{98} 448
23435^{98} 448
23644^{98} 449
23985^{98} 449
24286^{98} 449
1103^{99} 209
Mercier et Chaumartin.
B. F. 275438 69
Merk.
B. F. 282087 93
Meyer.
B. F. 283098 184
Milard.
B. F. 286392 346
Monforts.
B. F. 281016 70
Monnet.
B. F. 276258 add. 399
287981 400
D. P. 100779 64
100780 64
E. P. 22121^{97} 64
19075^{98} 448
Mommer F.
E. P. 526^{98} 149
Morton A.
E. P. 30323^{98} 213
Mueler.
B. F. 287342^{99} 340
D. P. 102913 447
Musgrave S. H. et J. C.
E. P. 24506^{97} 151
Naef.
E. P. 7951^{98} 395
7952^{98} 395
7953^{98} 395
9462^{98} 395
Naef et Garton.
E. P. 13164^{98} 395
13165^{98} 395
Niederhausern.
B. F. 288942 407
E. P. 10293^{99} 450
Neuhoff.
B. F. 287793 405
Neunkircher Druckfabrik Aktien Gesellschaft.
D. P. 10115 205
Noetzel.
D. P. 99545 470
101487 143
Nussey et Leachman.
E. P. 22439^{98} 213
Oaker.
E. P. 8108^{98} 150
Oehler.
B. F. 287071 340
Oesterr Verein fur cellulose fabrik.
D. P. 104359 447
Oldham.
E. P. 1839^{98} 295
Olivier.
E. P. 22104^{98} 398
Ormondroyd et Mitchell.
E. P. 24468^{97} 152
Otto.
E. P. 17260^{98} 396
16122^{98} 208
Pastor O. et Cie.
D. P. 98890 33
Pauly.
E. P. 28631^{97} 150

Digitized by Google

Peniakoff.
E. P. 9003[98] 396
Piette.
E. P. 25620[98] 264
Pip.
E. P. 21471[98] 448
Plater Syberg H.
E. P. 233[98] 147
Plautron.
B. F. 284444 215
Poirier.
B. F. 286003 298
288513 408
E. P. 29631[97] 65
29691[97] 147
Poirier, Haller, Guyot.
E. P. 10315[98] 209
Powel Th. B.
E. P. 29842[97] 151
Prudhomme.
E. P. 9435[98] 210
Raschen et United Alkali C° Ld.
E. P. 19767[98] 396
Ratiguier.
D. P. 100312 145
Read Holliday, Turner and Dean.
E. P. 11736[98] 200
Reda.
B. F. 284358[98] 218
Reemann.
E. P. 11682[98] 66
Reid, Thorp.
E. P. 3604[98] 264
Remy E.
E. P. 23359[98] 293
Rheingauer Dünger et Färbwerke.
D. P. 97932 32
Rhodin J. G. A.
E. P. 3749[98] 151
Richard J.
E. P. 28750[97] 66
Rider.
E. P. 10275[98] 295
Rosenfelder.
B. F. 285953 345
Ruch et Nuth.
B. F. 285361 265
Rudolph.
B. F. 281178 93
E. P. 19088[98] 395
Saint-Germain.
B. F. 286454 69
Sandoz.
B. F. 287971 399
D. P. 103574 447
E. P. 5746[98] 148
Schiefner.
D. P. 102017 205
E. P. 7688[98] 263
Schmidt A.
D. P. 98804 144
100313 145
Schneider.
B. F. 281366 70
E. P. 19645[98] 148
Schorps et Chase.
E. P. 1881[99] 448
Schröder.
E. P. 19849[98] 448
Schwabe et Cie, Gilberton.
E. P. 20576[98] 264
Scott.
E. P. 223[98] 147
Scott C. H.
E. P. 979[98] 148
980[98] 148
1214[98] 148
Sébillot.
E. P. 21616[98] 206
Seidel H.
D. P. 99682 35
Seigne.
B. F. 283350[98] 216
Sellers J. M.
E. P. 21794[97] 66
Sherwood et Halbrock.
B. F. 280795 70
Scherwood A. B.
F. P. 18134[98] 66
Shwann.
B. F. 286351 346
Siefert, Schwab.
E. P. 4222[98] 264
Silberstein, Böhme, Margulus.
E. P. 600[98] 292
Soc. Savable.
E. P. 19321[98] 98
Solbrig.
B. F. 286401 346
Starrock, Mc Ribbin.
E. P. 3202[99] 213
Standish C° Ld et E. Dutch.
E. P. 30384[98] 294
Stanford.
E. P. 8075[98] 208
Stearn C. H.
E. P. 1020[98] 150
Steiner V.
B. F. 285456 265
Stevens et Sons.
E. P. 16720[98] 66
Stewart.
D. P. 205
Strebel A.
B. F. 282757 152
E. P. 23254[98] 444
Szymanski.
E. P. 20807[98] 398
Sykes, Heppenstall.
E. P. 1929[98] 213
Tagliani.
B. F. 287814 404
Taylor.
B. F. 285245 300
Teinturerie de Zurich.
D. P. 102659 206
Terry J.
D. P. 98941 145
Tetlow.
E. P. 11583[98] 397
Thann et Mulhouse.
E. P. 25756[97] 35
Thies B.
D. P. 98235 33
Thorpe W. H.
E. P. 25564[97] 66
29317[97] 148
Tiemann.
E. P. 9165[99] 209
Uebel et Chemische Fabrik Rhenania.
E. P. 27240[99] 207
Ungnad.
E. P. 11419[98] 398
Urban.
B. F. 285820 342
Utiller.
E. P. 10757[98] 397
Silver Spring bleaching et Dyeing Comp.
D. P. 103042 206
Smidt et Sons Ld et W. Leach.
E. P. 15131[98] 398
Smith et Tyacke.
E. P. 7690[98] 397
Snor.
E. P. 15300[98] 150
Soc. anon. Mat. col. St-Denis (Voy. aussi Poirier*).*
B. F. 287461 342
287518 340
Soc. anonyme de Roubaix.
B. F. 272925 add. 343
Soc. Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas.
E. P. 19470[98] 206
Soc. chim. des usines du Rhône (Voy. Monnet*).*
Soc. Collangette.
B. F. 286176 345
Soc. française coul. d'aniline (Voy. aussi Ruch*).*
B. F. 281514 100
Soc. ind. chim.
B. F. 284387 214
E. P. 18477[98] 36
Soc. Lilienfeld.
B. F. 280462 152
E. P. 16965[98] 448
Soc. Lyonnaise de teinture.
B. F. 279307 156
Soc. Marinier fils et Navoit.
E. P. 12909[98] 66
Soc. Oberlansitzer Webstuhl. Fabrik.
B. F. 280326 70
Soc. A. Roudillon et C°.
E. P. 12584[98] 151
Soc. St-Julien.
B. F. 277031 67
Vallet-Rogez F.
E. P. 10125[99] 397
Vandenbroucke frères.
B. F. 282691 154
Van Westrum.
B. F. 278600 32
Vereinigte, Filzfabriken.
E. P. 6828[98] 213
Verley.
E. P. 4779[98] 208
Vidal.
B. F. 282064 98
282065 98
283570 184
288475 401
288476 401
288477 401
289244 402
E. P. 13797[97] 211
4227[98] 207
5915[98] 211
5916[98] 211
Vidal Dyes Ld.
E. P. 24177[98] 449
24183[98] 449
Vietzke.
D. P. 100880 64
Vignon et Seyewetz.
B. F. 287656 403
Virneisel.
E. P. 12020[98] 395
Voland.
B. F. 286422 346
Voltereck.
B. F. 275365 100
Wagnitz.
E. P. 19103[98] 395
Whiffen W. G.
E. P. 26442[97] 64
Wedeking et C°.
B. F. 283240 181
Weil (Hugo).
E. P. 2503[99] 211
Wethenvax C.
E. P. 28491[97] 151
Willner.
E. P. 5043[99] 398
Wolfram.
E. P. 18604[98] 396
Woodcock, Longhtorpe, Dargue.
E. P. 14639[97] 66
Wulfing.
E. P. 4211 147
Wyser A.
D. P. 102103 205

C. — Par ordre de matières.

Acide acétique. Fabric. de l'ac. acétique et utilisation, en certains cas, des produits résiduels [*Cie prod. chim., Saint-Fons*], B. F. 280354, 94. — Perf. à la fabr. de l'ac. acétique [*Scott*], E. P. 223[98], 147. — Proc. de production de l'ac. acétique [*H. Plater-Syberg*], E. P. 233[98], 147. — Perf. aux app. pour la prép. et l'usage de l'ac. acétique [*Dreyfus et Green*], E. P. 20445[98], 261. — Proc. pour obtenir de l'ac. acétique pur [*Bergmann*], E. P. 5926[99], 395.

Acétone. Perf. à la production de l'acétone [*Hurter et United Alkali C°*], E. P. 2816[98], 208. — Perf. à la prép. de l'acétone [*Hawliczek*], E. P. 15907[98], 395.

Acétylène. Prod. de divers produits chimiques en partant de l'acétylène [*Bayer*], B. F. 282530, 152.

Acridines. Prép. de diamino-phényl-acridines-asymétriques et leurs dérivés alcoylés. B. F. 267848, 97. — Prod. de nouv. dérivés de la série de l'acridine [*Act. Gesell.*], B. F. 280372, 97. — Prod. de nouv. dérivés de la série de l'acridine [*Act. Gesell.*], B. F. 280372; add. 340. — Fabric. de nouv. mat. col. de la série de l'acridine [*Act. Gesell.*], 16474[98], 396. — Production de dérivés de la série de l'acridine [*Act. Gesell.*], E. P. 16475[98], 396.

Albumoses et albumines. Prép. synthétique des corps albumineux [*Sté Lilienfeld*], B. F. 280462, 152., E. P. 16965[98], 448. — Nouv. proc. de prép. des albumoses par l'action d'ac. organiques sur les albuminoïdes [*Bauer et C°*], E. P. 1541[98], 147. — Proc. de production des albumoses par l'action des sol. d'ac. organiques sur les matières albumineuses [*Bayer*], E. P. 3391[98], 208. — Prép.

Digitized by Google

de fer et d'albumine [*Wulfing*], E. P. 421198, 147. — Prép. de mat. albumineuses solubles non coagulables [*Classen*], E. P. 596598, 208. — Prép. de substances albumineuses (albumoses, etc.) et dérivés halogénés [*Gans*], E. P. 709798, 208. — Nouv. composés pharmaceutiques par action de l'aldéhyde formique sur les tannates d'albumines [*Bayer*], E. P. 118948, 395. — Prép. d'albumens neutres par l'action des bicarbonates sur les corps albumineux acides [*Maemeche*], E. P. 157198, 208.

Alcalis caustiques. Fabric. d'alcalis caustiques au moyen d'aluminates alcalins [*Peniakoff*], E. P. 900398, 396. — Purification des alcalis caustiques par diffusion [*Chemische Fabrik Griesheim*], E. P. 116508, 396. — Manufacture d'alcalis par électrolyse [*J. Hargreaves*], E. P. 155028, 396.

Alcools. Perf. à la prép. d'alcools [*Alterbury, Macalpine, Alcool Syndicate Ld*], E. P. 296198, 207.

Aldéhydes. Prép. des aldéhydes aromatiques [*Monnet*], B. F. 276258, 399. — Proc. pour la prép. d'aldéhydes para-aminées, aromatiques et de leurs dérivés substitués [*Geigy*], B. F. 280514, 93. — Nouv. proc. pour la prép. d'aldéhydes paraminées aromatiques et leurs produits substitués [*Geigy*], B. F. 280514, 213. — Production de mélanges d'air et d'alcool à l'effet de convertir directement l'alcool d'éthyle et ses homologues ou leurs mélanges en aldéhydes correspondantes [*Klaar et Schulze*], B. F. 288957, 399. — Prép. d'aldéhydes aromatiques et de mat. col. dérivées [*Levinstein*], E. P. 219687, 36. — Prép. des aldéhydes aromatiques [*Monnet*], E. P. 221217, 64. — Manufacture d'aldéhydes azoxy et azoïques et mat. col. dérivées [*Green, Wahl et Clayton Aniline*], E. P. 676096, 210. — Prod. d'aldéhydes aromatiques paraminées et substituées [*Geigy*], E. P. 171358, 262.

Alginates. Prép. de prod. pharmaceutiques dits alginates, extraits des algues [*Stanford*], E. P. 807599, 208.

Alumine. Proc. de fixation de l'alumine ou de l'oxyde de chrome sur les fibres textiles comme mordants, notamment pour la teinture en rouge turc [*V. Niederhausern*], B. F. 288942, 407.

Amidon. Perf. à la prép. d'amidon soluble [*Virneisel*], E. P. 120208, 395.

Aminoacylamino-carbonylique (Fabrication des éthers avec ac.) [*Meister*], E. P. 221068, 448.

Amylacées. Prép. du produit gélatineux par l'action des hypochlorites sur les matières amylacées [*Brueder*], E. P. 176508, 396.

Ammoniaque. Proc. et app. pour la production de l'ammoniaque, de cyanures de coke et de gaz [*Naef*], E. P. 946297, 395.

Anisidine. Prép. de méthényldipara, orthophénétidine et anisidine [*Goldschmidt*], E. P. 979298, 262.

Anthranilique. Production de l'éther méthylique de l'ac. anthranilique [*Act. Gesell.*], B. F. 280142, 182. — Production de l'éther méthylique de l'ac. anthranilique [*Act. Gesell.*], B. F. 280142 ; add. 264.

Anthranilate de méthyle. Fabric. d'un éther aromatique (anthranilate de méthyle) [*Berlin. Actiengesell.*], E. P. 198688, 396.

Anthracène. Prép. de nouv. colorants bleus de la série de l'anthracène [*Bayer*], B. F. 256999, 298 ; add. 403. — Prép. de nouv. colorants dérivés de l'anthracène [*Bayer*], B. F. 284907, 266. — Prép. de dérivés halogénés de la série de l'anthracène et de mat. col. en dérivant [*Bayer*], B. F. 286684, 297 ; add. 409. — Proc. d'enrichissement de l'anthracène [*Gesell., Theer et Erdol*], B. F. 287935, 402. — Production de colorants et de produits intermédiaires de la série de l'anthracène [*Badische*], B. F. 288511, 402. — Prép. de colorants de la série de l'anthracène [*Bayer*], B. F. 288999, 403. — Conversion des ac. dialcoylaminobenzoylbenzoïques et oxydialcoylaminobenzoylbenzoïques en dérivés de l'anthracène [*Poirier, Haller, Guyot*], E. P. 103158, 209.

Anthrachrysone (Tétranitro-). Fabric. de mat. col. dérivant de la tétranitro-anthrachrysone [*Cie Par.*], B. F. 277366, 266. — Mat. col. dérivées de la tétranitro-anthrachrysone [*Meister*], E. P. 950698, 212.

Anthraflavine (Disulfo). Prép. de l'ac. diamino-*o*.-anthraflavindisulfo [*Meister*], D. P. 99612, 63.

Anthraflavique. Prép. d'un ac. diaminodisulfoanthraflavique [*Meister*], D. P. 99611, 63.

Anthraquinone. Fabric. de nouvelles mat. col. dérivées de l'anthraquinone [*Bayer*], B. F. 243315, 97; E. P. 196988, 449. — Prép. de mat. col. bleues tirant sur mordant au moyen des dinitro-anthraquinones [*Badische*], B. F. 269849, 153. — Prép. de colorants de la série de l'anthraquinone [*Bayer*], B. F. 281125, 97; E. P. 190098, 449. — Fabric. d'oxyanthraquinones noires et d'acides oxyanthraquinones sulfoniques [*Cie Par.*], B. F. 282937, 153. — Prép. de colorants pour mordants dérivés de la nitroanthraquinone [*Bayer*], D. P. 101486, 143. — Prép. de nouvelles tétraoxydisulfoanthraquinones dérivées des ac. anthraflavique et isoanthraflavique et teignant sur mordants [*Meister*], E. P. 653398, 36. — Production de nouv. colorants dérivés de l'anthraquinone [*Bayer*], E. P. 863598, 212. — Prép. de penta et d'hexaoxyanthraquinone-disulfoniques [*Meister*], E. P. 116438, 212. — Prép. d'ac. oxyanthraquinone-sulfoniques [*Badische*], E. P. 135648, 263. — Production de colorants de la série de l'anthraquinone [*Bayer*] E. P. 210798, 449. — Prép. d'oxyanthraquinones et ac. sulf. [*Meister*], E. P. 236 14, 449.

Anthrarufine. Prép. d'un colorant bleu dérivé de la dibromdinitroanthrarufine [*Bayer*], D. P. 102532, 205.

Antiseptiques. Composé à propriétés antiseptiques [*Berry, Boake, Roberts et Co*], E. P. 158198, 395.

Apprêt. Nouv. système d'apprêt de tissus de toute sorte, pour sacs à engrais, produits chimiques et autres [*Grouchy*], B. F. 276137, 156. — Nouvelle machine à gommer les tissus d'envers, sans pression et sans doublier [*Leveugle*], B. F. 285153, 299. — Innovation dans les apprêts [*Gassmann*], B. F. 285194, 300. — Traitement nouv. des tissus légers tout coton pour doublures, en vue de leur donner des qualités nouvelles de toucher, de tenue et d'aspect [*Soc. Collemgett et Jame*], B. F. 286136, 345. — Perf. aux étoffes pour doublures [*Schwam*], B. F. 286351, 346. — Nouv. produit : velours à motifs ou dessins relevés et coloriés [*Voland*]. B. F. 286422, 346. — Rouleaux mobiles pour supporter et presser les tissus légers [*Bertrand et La Truffe*], B. F. 286427, 346. — Calandre démontable [*Solbrig*], B. F. 286401, 346. — Nouv. système d'apprêt de tissus de toutes sortes pour sacs à engrais, produits chimiques et autres [*Grouchy*], B. F. 276137, add. 346. — Divers perf. aux pinces servant à fixer les lisières des tissus dans les métiers d'apprêteurs [*Millard*], B. F. 286392, 347. — Perf. à l'apprêt des tissus de feutre par l'emploi de rouleaux imperméables [*Behnisch*], E. P. 35098, 66. — Perf. aux machines à apprêter les filés et les fils [*Tetlow*], E. P. 115838, 397. — Perf. aux machines à teindre, apprêter et laver les écheveaux de filés [*Woodcock, Longhtorpe, Dargue*], E. P. 146397, 66. — Imitation de l'apprêt moiré [*Muller*], E. P. 10291, 447.

Aposafranines. Production d'aposafranines sulfoniques [*Act. Gesel.*], B. F. 279589, 96.

Azoïques (Couleurs). Fabric. de mat. col. azoïques en partant de l'ac. picramique [*Cie Par.*], B. F. 278116, 95. — Production de teintes solides sur la fibre de laine en partant de mat. col. monoazoïques dérivant de l'ac. picramique [*Cie Par.*], B. F. 280329, 98. — Prép. de combinaisons intermédiaires (L) facilement solubles et leur transformation en mat. col. [*Ludwig*], B. F. 280440, 95. — Production de colorants substantifs orangés pour coton au moyen de la nitro-*m*.-phénylènediamine et de la nitro-*m*.-toluylènediamine [*Badische*], B. F. 280914, 96.— Production de colorants substantifs orangés pour coton au moyen de la nitro-*m*.-phénylène diamine resp. de la nitro-*m*.-toluylène diamine [*Badische*], B. F. 280914 add., 399. — Production de nitramines monohalogénées aromatiques et de mat. col. qui en dérivent [*Man. Lyon*], B. F. 281333, 95 ; E. P. 19527, 448. — Proc. d'application de colorants azoïques et de leur fixation sur la fibre en teinture et en impression [*Soc. franç. coul. d'anil.*], B. F. 281514, 100. — Fabric. de mat. col. azoïques basiques et solubles, dérivant de la safranine [*Cie Par.*], B. F. 283013. 153. — Prép. de nouvelles mat. azoïques [*Kalle*], B. F. 283180, 183. — Fabric. de diamino-diphénylamine sulfo et colorants

Digitized by Google

azoïques dérivés [*Cie Par.*, B. F. 283216, 182; E. P. 24286, 449. — Proc. pour produire les mat. col. brunes pour laine [*Cie Par.*], B. F. 284723, 265. — Colorants bruns pour laine [*Badische*], B. F. 284741, 265. — Mat. col. pour laine dérivées de la *p.*-phénylène-diamine [*Durand, Huguenin*], B. F. 284775, 265. — Production de nouvelles mat. col. monoazoïques pour laine [*Cie Par.*], B. F. 285253, 265. — Production de mat. col. bleues basiques solubles dans l'eau [*Cie Par.*], B. F. 285360, 265. Production de nouvelles mat. col. [*V. Steiner*], B. F. 285456, 265. — Nouv. proc. de productions de coul. azoïques [*Monnet*], B. F. 287981, 400; E. P. 19075 98, 448. — Production d'un nouvel α_1-α_2 nitro-naphtylaminesulfo et de nouvelles mat. col. azoïques des α_1-α_2 nitro-naphtylaminesulfo [*Bayer*], B. F. 288509, 400. — Production de colorants azoïques [*Bayer*], B. F. 288348, 400. — Production de nuances orangées sur la fibre imprégnée de β-naphtol, à l'aide du dérivé diazoïque de la *m.*-nitro-*p.*-phénétidine [*Meister*], D. P. 99338, 34. — Production de colorants azoïques noirs sur la fibre, par copulation du β_1-β_2 aminonaphtol ou du β_1-β_2 dioxynaphtalène et de leurs sulfoconjugués, avec les dérivés tétrazoïques des paradiamines [*Bayer*], D. P. 99468, 34. — Prép. de colorants basiques azoïques dérivés des éthényldiamines de la série du benzène [*Vietzke*], D. P. 100880, 64. — Prép. de colorants substantifs jaunes dérivés de l'ac. *p.*-diamino-dibenzyldisulfo [*Bayer*], D. P. 101861, 204. — Prép. de *p.*- et de *m.*-nitroanisidine et mat. col. dérivées [*Thann et Mulhouse*], E. P. 25756 97, 35. — Perf. à la prép. de colorants azoïques donnant sur les fibres animales des teintures solides par l'action des bichromates [*Cassella*], E. P. 28107 97, 65. — Proc. de production de noirs sur la fibre de coton [*Bayer*], E. P. 28090 97, 37. — Prép. de mat. col. azoïques basiques contenant le groupe de la pyridine [*Meister*], E. P. 4545 98, 148. — Prép. de mat. col. jaunes tirant directement sur le coton [*Bayer*], E. P. 5257 99, 211. — Prép. des colorants monoazoïques dérivés de l'ac. picramique [*Meister*], E. P. 11437 98, 209. — Prép. d'ac. chloraminobenzène et naphtalène sulfonique et mat. col. dérivées [*Read Holliday, Turner and Dean*], E. P. 11736 98, 210. — Perf. à la fabric. de mat. col. et produits intermédiaires, E. P. 12085 98, 262. — Prép. d'une nouvelle mat. col. teignant la laine en rouge bleuâtre [*Actien Gesellschaft*], E. P. 13201 98, 262. — Fab. de mat. color. [*Leonhardt*], E. P. 23615 98, 448. — Prod. de colorants azoïques basiques dérivés des safranines [*Meister*], E. P. 23985 98, 449. — Perf. à la fabric. de mat. color. bleues [*Leonhardt*], E. P. 24830 98, 449.

— **Couleurs dis- ou tétra-**. Proc. pour la fabric. de mat. col. diazoïques et basiques [*Cie Par.*], B. F. 256156, 264. — Production de mat. col. disazoïques noires [*Act. Gesell.*], B. F. 271609, 340. — Fabric. de mat. color. disazoïques noires [*Act. Gesell.*], B. F. 271609 add., 400. — Prép. de colorants disazoïques [*Bayer*], B. F. 280856, 95. — Production de colorants disazoïques secondaires, noir, violet à noir bleu, au moyen des nitraminophénols [*Badische*], B. F. 282958, 153. — Colorants disazoïques en partant des aminophénols halogènes et de leurs ac. sulfoniques [*Badische*], B. F. 283400, 182. — Production de mat. col. disazoïques secondaires [*Ruch et Nuth*], B. F. 285361, 265. — Prép. d'ac. diaminonaphtalène-sulfoniques et mat. col. disazoïques dérivées [*Herz et Levinstein*], E. P. 12119 99, 210. — Prép. de mat. col. disazoïques pour mordants [*Actien Gesellschaft*], E. P. 26419 97, 36.

— **(couleurs poly-)**. Prép. de mat. col. tri et polyazoïques [*Ludwig*], B. F. 280444, 95. — Fabric. de mat. col. polyazoïque [*Kalle*], B. F. 282619, 123. — Colorants trisazoïques [*Sandoz*], B. F. 287971, 399. — Colorants polyazoïques bruns teignant le coton sans mordants [*Sandoz*], E. P. 5746 98, 148.

— **sur fibres**. Prép. des mat. col. sur la fibre [*Kalle et Cie*], B. F. 284226, 217.

— Proc. de réduction électrolytique des composés nitrés en dérivés azoïques et hydrazoïques [*Elbs et Wülfing*], E. P. 12596 98, 261. — Production de colorants azoïques noirs sur la fibre à l'aide du diaminodiméthyl carbazol et du β-naphtol [*Meister*], D. P. 103723, 447.

— **azoïques**. Prép. de composés diazotables ou non au moyen de monamines et des diamines aromatiques primaires et mat. color. qui en dérivent [*Prudhomme*], E. P. 9435 99, 210.

Bananes. Perf. à la prép. des fibres de bananes [*Szymanski*] E. P. 20807 98, 398.

Baryum. Perf. apportés à la fabric. de la baryte [*Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas*], B. F. 283349, 181. — Perf. à la production du bioxyde de baryum [*Soc. Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas*], E. P. 19470 98, 206. — Proc. de préparation d'oxyde et de sulfure de baryum [*Bradley*], E. P. 26060 98, 206.

Benzaldéhyde. Prép. de *m.*-oxybenzaldéhyde *o.*-sulfonée [*Meister*], E. P. 28707 97, 64. — Fabric. de benzaldéhyde et de benzaldéhyde *o.*- et *p.*-nitrée [*Meister*], E. P. 30118 97, 64. — Prép. de *p.*-azo et de *p.*-axozybenzaldéhydes *o.*-sulfonées [*A. G. Green et A. Mayenberg*], E. P. 1431 98, 147. — Perf. à la préparation de la benzaldéhyde orthochlorée; sa séparation de la benzaldéhyde orthonitrée [*Kalle*], E. P. 11260 98, 262.

Benzéines. Fabric. de mat. col. rouges de la série des benzéines au moyen des *m.*-aminophénols benzylés [*Badische*], E. P. 19994 97, 65.

Benzène. Production d'un ac. dinitro-chlorobenzène sulfonique [*Act. Gesell.*], B. F. 287180, 339. — Appar. pour l'extraction du benzène, toluène, xylène de leur mélange avec la créosote et les huiles lourdes [*Irwin*]. 8665 98, 291. — Perf. à l'extraction des benzènes contenus dans les huiles lourdes et séparation des hydrocarbures des benzènes [*Soc. Savalle*], E. P. 19321 98, 291.

Benzhydrylamines. Proc. de prép. de benzhydralamines et d'aldéhydes aromatiques hydroxylées au moyen de l'acide cyanhydrique [*Bayer*], E. P. 13453 98, 262.

Benzoïque. Proc. pour extraire l'ac. benzoïque de l'huile de goudron de houille [*Gesel. Theer et Erdol*], B. F. 398; E. P. 7867 99, 395.

Benzylaniline (Nitro). Fabric. d'ac. ortho et para nitro-benzylaniline sulfonique [*Meister*], E. P. 1103 99, 209.

Benzylidèneaniline (Amino). Fabric. d'amino-benzylidèneaniline et de leurs homologues et dérivés sulfonés et des aminobenzaldéhydes correspondantes [*Meister*], E. P. 10516 99, 208.

Benzyliques. Perf. à la production et à la prépar. de mélanges des alcools et des éthers orthochloro et d'orthonitro-benzyliques [*Kalle*], E. P. 11259 99, 207.

Bichromate. Fabric. de bichromate de soude [*Wedeking et Co*], B. F. 283240, 181. — Prépar. électrolytique des bichromates alcalins [*Heibling*], E. P. 4624 98, 207.

Bisulfite. Fabric. de bisulfite de soude en solution et en cristaux [*Basse et Faure*], B. F. 280911, 92.

Blanchiment dans le vide par l'ac. sulfureux [*Floquet et Bonnet*], B. F. 263251, 98. — Dispositif pour imprégner, blanchir, teindre, laver, rincer, turbiner et sécher dans un seul récipient les mat. textiles, B. F. 283450, 216. — Nouveau mode de blanchiment, teinture, lavage, etc., des mat. textiles en tous états de préparation [*Plautrou*], B. F. 284444 98, 215. — Perf. aux appar. à blanchir, teindre, etc. [*Urban*], B. F. 285820, 342. — Emploi du trioxyde d'hydrogène comme agent de blanchiment [*Jean*], B. F. 287151, 341. — Perf. à la méthode et aux moyens employés pour blanchir les tissus textiles [*W. et H. Hadfield et Summer*], E. P. 19260 97, 37. — Méthode perfectionnée pour blanchir, teindre, laver, ou traiter les tissus et autres substances par des liquides [*Erban et Pick*], E. P. 1634 98, 150. — Méthode de blanchiment des substances textiles par l'électrolyse [*J. G. A. Rhodin*], E. P. 3749 98, 151. — Appar. pour blanchir, teindre, etc., les mat. fibreuses sur bobines [*R. Brandts*], E. P. 10205 98, 37. — Méthode perfectionnée pour blanchir, teindre, laver, etc. les tissus et appar. employés [*Frantz Erban*], E. P. 1634 99, 213.

Bois. Proc. et appar. pour imprégner les bois et autres celluloses [*M. Bachert et D. Webster O'Neil*], E. P. 10425 98, 150. — Perf. pour rendre le bois et les fibres textiles incombustibles [*Litynski, Kurowski Rodakiewicz*], E. P. 16996 98, 398. — Proc. pour imprégner le

Digitized by Google

bois avec une solution de gélatine et de formaldéhyde pour le rendre tenace et résistant à la pression [*Willner*], E. P. 5043 99, 398.

Brillantage (Voy. aussi *Mercerisage*). Perf. aux machines à produire un lustre permanent sur les tissus de coton [*F. Mommer*], E. P. 526 98, 149.

Calandres. Perf. dans la construction des rouleaux en papier pour calandres, etc. [*Haubold jeune à Chemnitz*], D. P. 99401, 146. — Rouleau en papier pour calandres et machines à satiner [*Schmidt*], D. P. 100313, 145.

Campêche. Production de colorations noires sur la fibre au moyen de bois de campêche [*Kalle*], B. F. 282383, 156; E. P. 21575 98, 450. — Proc. de teinture du noir au campêche à l'aide de l'oxalate ferrique et de l'oxalate de cuivre [*Buch et Landauer*], D. P. 102313, 206. — Perf. au traitement de la mat. col. du campêche [*J. E. Bedford et C. S. Bedford*], E. P. 11585 98, 397.

Caoutchouc. Production d'un substitut du caoutchouc par sa purification du produit de l'action du soufre sur une huile végétale [*Schorps et Chase*], E. P. 1881 99, 448.

Carbazol. Production sur la fibre de nuances solides brunes et noires à l'aide du β-naphtol et des tétrazo-dérivés du carbazol [*Meister*], E. P. 30446 97, 65 (Voy. aussi *Azoïques*).

Carbonique. Prép. d'éthers de l'acide carbonique [*Bayer*], B. F. 288639, 399; E. P. 14364 98, 395.

Caséine. Fabric. de composés solubles avec la caséine du lait [*A. Backlaus*], E. P. 3087 97, 147. — Prép. de combinaisons solubles de caséine avec les sels de lithine, avec les alcaloïdes et avec le phosphate de K [*Chem. Fab. Rhenania*], E. P. 282 99, 283 99, 284 99, 448.

Cellulose. Méthode de traitement de la cellulose [*Basset*], B. F. 278061, 152. — Perf. apportés à la fabric. du tétracétate de cellulose [*Donnersmarch*], B. F. 280248, 252. — Fabric. du tétracétate de cellulose [*Donnersmarch*], B. F. 280848, 94. — Fabric. de produits cellulosiques d'une grande solidité et à l'aspect soyeux au moyen de la cellulose séparée d'un dissolvant ou au moyen de l'hydrocellulose [*Fremery et Urban*], B. F. 286692, 300. — Prép. de cellulose pour la fabric. du papier [*F. Buhler*], E. P. 6651 98, 66. — Fabric. de matière feutrée au moyen de cellulose fibreuse et de solution cuproammonique [*Krusche*], E. P. 8164 90, 398. — Production de pellicules de cellulose au moyen du viscose [*Charley*], E. P. 18697 98, 398. — Conversion de la cellulose en dextrine, glucose et alcool pur [*Basset*], E. P. 24013 93, 207.

Céruse. Perf. à la production de la céruse [*Bailey, Hey*], E. P. 7877 98, 207.

Cheveux. Proc. de teinture des cheveux ou poils [*Act. Gesell.*], B. F. 283406, 185.

Chinagrass. Perf. aux traitements des fibres végétales (chinagrass) [*C. Wetherwax*], E. P. 28491 97, 131.

Chinage. Tissus chinés ou mélangés, produits exclusivement par impression [*Schneider*], B. F. 281366, 70.

Chloracétamide. Prép. de produits pharmaceutiques par l'action de la chloracétamide sur les phénols et les ac. carboxylés [*Actien Gesellschaft*], E. P. 12676 99, 207.

Chloral. Prép. d'un produit pharmaceutique par l'action de l'hydrate de chloral sur le tannin en sol. ac. [*Bayer*], E. P. 2882 98, 207. — Nouvelles combinaisons du chloral [*Wagnitz*], E. P. 19103 98, 395.

Chlorate. Fabric. du chlorate et de l'hypochlorite de potasse et de soude par l'électrolyse [*H. Landolt*], B. F. 283737, 181.

Chromique. Production d'ac. chromique par oxydation électrolytique de solutions de sels d'oxyde de chrome [*Meister*], E. P. 15724 98, 396.

Chrysazine. Prép. d'un colorant bleu pour laine dérivé de la chrysazine [*Bayer*], D. P. 100136, 63. — Prép. d'un colorant bleu dérivé de la *p.*-dinitrochrysazine [*Bayer*], D. P. 100138, 64.

Cinnamylmétacrésol. Production de cinnamylmétacrésol [*Kalle*], E. P. 9713 99, 208.

Codéine. Production d'éthyl et de méthylmorphine (codéine) [*Ehrenberg*], E. P. 14465 98, 395.

Coke. Proc. et appar. pour la fabric. du coke et produits secondaires [*Naef*], E. P. 7951, 7952, 7953 99, 395. — Production du coke, gaz et autres produits secondaires [*Naef et Garton*], E. P. 13164, 13165 99, 395.

Coton incombustible. Méthode pour rendre le coton incombustible par l'action d'un mélange à parties égales de sel ammoniac, borax et stannate de soude [*Howarth et Grant*], E. P. 26957 98, 213.

Cotonnier. Proc. de teinture à l'aide d'un colorant extrait du péricarpe des fruits du cotonnier [*Stewart*], D. P., 205.

Couleurs diverses. Extraction des principes colorants contenus dans les substances végétales au moyen de solutions de kétones [*Boeringer*], B. F. 281165, 95. — Prép. d'une mat. col. teignant la laine en jaune [*Oehler*], B. F. 287071, 340. — Prép. de nouvelles couleurs obtenues par réaction des colorants à fonction ac. sur les colorants à fonction basique et leur application à la teinture, à l'impression ainsi qu'à la coloration des vernis [*Vignon et Seyewetz*], B. F. 287656, 403. — Prép. d'un colorant orangé [*Act. Gesel.*], D. P. 101918, 204. — Prép. d'un colorant rouge jaunâtre [*Act. Gesel.*], D. P. 102070, 204. — Prép. d'un colorant jaune [*Act. Gesel.*], D. P. 102071, 204. — Manufacture de mat. col. et produits intermédiaires [*R. J. Lévy et Clayton*], E. P. 4045 98, 147. — Prép. de nouv. colorants et produits intermédiaires [*Badische*], E. P. 20063 98, 397.

Crépage. Crépage des tissus de laine [*Neunkircher, Druckfabrik, Aktien Gesellschaft*], D. P. 101915, 205.

Crépon. Production d'effets de crépon sur les tissus de laine pure et de mi-laine [*Siefert, Schwab*], E. P. 4222 98, 264.

Cuir. Substitut du cuir, caoutchouc et autres substances flexibles [*C. Curtis*], E. P. 8106 98, 150.

Cuivre. Manufacture du sulfate de cuivre [*Lagache*], E. P. 11633 98, 206.

Cyanhydrique. Prép. d'ac. et d'éthers cyanhydriques par l'action des ac. gras sur le phospham [*Vidal*], E. P. 4227 99, 207.

Cyanures alcalins. Perf. à la fabric. des cyanures alcalins, des ferrocyanures et de leurs dérivés [*Gendre*], B. F. 281917, 93. — Perf. à la production des cyanures et ferrocyanures au moyen des sulfocyanures [*Raschen et United alkali C° L^d*], E. P. 19767 98, 396.

Décatissage. Appar. à décatir [*J. Terry*], D. P. 98941, 145.

Dégraissage. Machine continue à force centrifuge pour dégraisser, laver, essorer, sécher, teindre, dégorger, blanchir, épailler, etc., les tissus et les fils [*St-Germain*], B. F. 286454, 69.

Dextrine. Proc. destiné à augmenter la solubilité de la dextrine [*Liesegang*], B. F. 288666, 399.

Dibenzyle. Fabric. des *o.* et *p.*-dinitrodibenzylanilinesulfo et de leurs homologues [*Cie Par.*], B. F. 288820, 399. — Prép. de colorants par condensation de l'ac. *p.*-dinitrodibenzyldisulfo avec des amines aromatiques primaires [*Geigy*], D. P. 100613, 64. — Production de mat. col. au moyen du *p.*-dinitrodibenzyldisulfo [*Geigy*], E. P. 19498 97, 37.

Dioxynaphtalène. Nouveau proc. pour la production du **1.-8.** diamino **2.-7.** dioxynaphtalène [*Man. Lyon.*], B. F. 288220, 398.

Diphényl. Production de diaminooxydiphényl et bases analogues [*Cassella*], E. P. 25136 97, 35.

Diphénylamine. Prép. de *p.*-diaminodiphénylamine monocarbonique [*Kalle*], B. F. 283181, 182. — Fabric. de l'ac. monoacétyldiaminodiphénylamine sulfonique et ses homologues [*Cie Par.*], B. F. 286071, 297. — Production de dérivés nitrosubstitués d'ac. oxydiphénylamine sulfo [*Act. Gesell.*], B. F. 286725 98, 297. — Fabric. de nouv. dérivés carboxyliques de la diphénylamine et de nouvelles mat. color. tirées de ceux-ci [*Kalle*], B. F. 286813 add., 339. — Fabric. de nouv. dérivés carboxyliques de la diphénylamine et de nouvelles mat. col. tirées de ceux-ci [*Kalle*], B. F. 286813, 340. — Fabric. d'un ac. *p.*-diamino-diphénylamine-sulfocarbonique [*Cie Par.*], B. F. 287460, 339. — Fabric. de la *p.*-oxy-*p.*-amino-*o.*-oxydiphénylamine, par fusion de l'ac. *p.*-oxy-*p.*-amino-diphénylamine *o.*-sulfo avec des alcalis caustiques [*Cie Par.*], B. F. 288858, 402. (Voy. *Thiazines.*)

Diphénylnaphtylméthane. Proc. pour produire des

Digitized by Google

mat. col. ac. de la série du diphénylnaphtylméthane [*Cie Par.*], B. F. 282128, 153. — Proc. pour produire des mat. col. ac. de la série du diphénylnaphtylméthane [*Cie Par.*], B. F. 282128 add., 401. — Production de mat. col. de la série du diphénylnaphtylméthane [*Cie Par.*], B. F. 282271, 153; E. P. 21596 98, 397, 21839 98, 397.

Doubles teintes. Proc. pour l'obtention de doubles teintes sur tissus tout soie ou mélangés [*Mercier et Chaumartin*], B. F. 275438 add., 69. — Production de doubles teintes et d'effets de crépon sur tissus de laine [*Man. Lyon.*], B. F. 279381, 69.

Écheveaux. Perf. aux appar. à dégraisser les écheveaux [*Ormondroyd et Mitchell*], E. P. 24468 97, 152. — Perf. aux machines à préparer et finir les filés en écheveaux [*Mather, Ormesher*], E. P. 9021 98, 213.

Éthylène. Production de l'éthylène [*Atterburg, Macalpine, Alcool Syndicate Ld*], E. P. 2961 99, 207.

Éthylique. Appar. pour la production directe d'alcool éthylique pur au moyen des masses fermentées [*Gence, Ragon et Droulers*], E. P. 16667 98, 207. — Perf. à la production de l'alcool éthylique au moyen du carbure de calcium [*F. R. Coudert*], E. P. 17159 98, 64.

Émétine. Prép. de bromhydrate d'émétine [*W. G. Whiffen*], E. P. 26442 97, 64.

Essoreuses. Transformations apportées aux essoreuses permettant de les utiliser facultativement comme machines à imprégner pour le mordançage des fibres textiles, la teinture et autres usages [*Marot*], B. F. 278442, 68.

Étoffe. Fabric. d'une étoffe spéciale pour sacs, composée d'un tissu de lin, de jute, etc. et de papier [*Holtschmidt*], D. P. 98711, 32.

Fécules. Traitement des fécules et autres matières amylacées par les chlorites et les hypochlorites alcalins, à l'effet d'en obtenir un produit gommeux et gélatineux appelé « Vosgeline » [*Brueder et Co*], B. F. 279661, 70.

Ferrocyanure de potassium (Proc. pour obtenir) [*Schröder*], E. P. 19849 98, 448.

Feutre. Production de feutre au moyen de fibres végétales et de résine [*Vereinigte, Filzfabriken*], E. P. 6828 99, 213.

Finissage. Perf. au finissage des tissus [*J. Richard*], E. P. 27750 97, 66. — Nouvel appar. pour finir les tissus [*C. A. Delharpe*], E. P. 30323 97, 148. — Perf. pour finir les tissus [*Gerlach*], E. P. 15381 98, 294. — Méthode perfectionnée pour presser et finir les tissus [*Nussey et Leachman*], E. P. 22439 98, 213.

Filés. Appar. pour le traitement des filés dans un bain quelconque [*A. Wyser*], D. P. 102103, 205.

Fils. Fabr. de fils permettant aux fils retors et tissus fabriqués avec les fils de recevoir à la température finale toutes couleurs de nuances quelconques [*Ste Augsburger Kammgarn Spinnerei*], B. F. 289008, 409.

Fourrures (Proc. de teinture) [*Act. Gesell.*], D. P. 103505, 446.

Gaïacol. Production d'éthers camphoriques du gaïacol et homologues [*Kalle*], E. P. 10433 98, 261. — Prép. des homologues du gaïacol et du guaéthol [*Kalle*], E. P. 10434 99, 209.

Gallocyanines. Manufacture de leucodérivés des gallocyanines [*Durand-Huguenin*], E. P. 21415 98, 397.

Gaufrage. Gaufrage des tissus à l'aide de faux fils [*Crépel et Ratiguier*], D. P. 100312, 145.

Gélatine. Traitement de la gélatine pour imiter diverses substances [*Mac-Farlane-Stanburg*], E. P. 3678 98, 208.

Glandes thyroïdes. Prép. de substances actives non coagulables par l'action de la formaldéhyde sur les glandes thyroïdes et autres organes [*Institut pharmaceut. L. W. Gans*], E. P. 29061 97, 146.

Glucose (Production d'une substance colorée avec la) [*Maeberown*], E. P. 22765 98, 450.

Gommes végétales. Perf. à la prép. des gommes végétales [*Hepbrun*], E. P. 10814 98, 396.

Guanidine. Proc. de production de sels de guanidine [*Goldberg, Siepermann, Flemming*], E. P. 29308 97, 146. — Production d'oxyphénylguanidines et dérivés [*Chemische Fabrik von Heyden*], E. P. 24287 97, 35.

Huiles minérales. Proc. pour rendre inodores les composés soufrés des huiles minérales par oxydation des dérivés sulfonés de ces huiles [*Helmers*], E. P. 10875 98, 395.

Humectage. Appar. pour la production d'une pluie fine et liquide pouvant servir à humecter les tissus [*Standish Co Ld et E. Dutch*], E. P. 30384 98, 294.

Hydrazines. Production de nouvelles mat. col. dérivées de la β-oxy-α-naphtoquinone, produits de substitution et des hydrazines [*Actien Gesellschaft*], E. P. 676 98, 65.

Hydrocarbures. Proc. de prép. d'hydrocarbures au moyen des carbures métalliques [*Bradley, Jacobs*], E. P. 26061 98, 261.

Hydroquinones. Nouv. proc. de prép. d'hydroxyhydroquinones et dérivés triacétylés [*Bayer*], E. P. 10590 99, 207.

Ichtyolsulfonates. Prép. d'ichtyolsulfonates insipides [*Helmers*], E. P. 5004 99, 208.

Imines halogénées (Production de composés) [*Bayer*], E. P. 20801 98, 448.

Indigo. Fabric. de l'indigo sur la fibre [*Kalle et Cie*], B. F. 284324, 218. — Proc. de fabric. de l'indigo sur la fibre [*Kalle*], B. F. 284324 add., 409. — Proc. pour la teinture en bleu-indigo et autres couleurs sur les bobines de bancs à broches [*Brandts*], B. F. 286496, 341. — Fabric. d'une prép. stable et concentrée d'indigo blanc [*Cie Par.*], B. F. 287894, 403. — Production d'articles rongés sur fond indigo [*Badische*], E. P. 20210 97, 66. — Perf. à la teinture et à l'impression de l'indigo [*W. Elbers*], E. P. 509 et 6546 98, 148. — Emploi des saumures de la fabrication de la cellulose au sulfate dans la teinture et l'impression de l'indigo [*Oesterr Verein für cellulose fabrik*], D. P. 104359, 447.

Indoxyle. Fabric. des éthers de l'ac. indoxyle carbonique [*Cie Par.*], B. F. 277433, 266; E. P. 9690 98, 209.

Indoxyliques. Production des composés indoxyliques et produits intermédiaires [*Bayer*], E. P. 6211 99, 209.

Imperméabilisation. Proc. pour imperméabiliser les étoffes de laine, de coton, de lin, de chanvre, de jute, les feutres en général et les feutres pour chapeaux [*Reda*], B. F. 284358, 218. — Perf. dans la prép. pour rendre imperméables les fibres et les tissus [*Taylor*], B. F. 285245, 300. — Proc. pour rendre les tissus imperméables à l'aide d'une solution d'asphalte additionnée de vaseline [*Ch. Baswitz*], D. P. 100700, 144.

Imperméables. Fabric. de tissus imperméables [*Kipling et Arnold*], D. P. 101709, 205; [*The Mardsen*], D. P. 103506, 446. — Proc. pour rendre les tissus imperméables et ininflammables [*E. Dopp*], D. P. 102314, 206. — Proc. pour rendre les tissus, le papier, etc., imperméables [*Olivier*], E. P. 22104 98, 398. — Perf. aux appar. pour fabriquer les tissus imperméables [*Utiller*], E. P. 10757 98, 397.

Impression. Production sur la fibre, préparée ou non avec des phénols, des combinaisons de tannin, antimoine ou de chrome des mat. col. contenant le groupe des quinones-imines en partant de leurs composants par la voie de l'impression [*Cie Par.*], B. F. 276555, 98. — Proc. pour produire, sur la fibre préparée ou non avec des phénols, les combinaisons de tannin, d'antimoine ou de chrome, des mat. col. contenant le groupe des quinones-imines en partant de leurs composants par la voie de l'impression [*Cie Par.*], B. F. 276555, add. 409. — Machine à imprimer en long [*Jaehn*], B. F. 278517, 156. — Imitations de tissus par impression [*Sherwood et Halbrock*], B. F. 280795, 70. — Nouv. proc. d'impression [*Giesler*], B. F. 283588, 185. — Cylindres en zinc modifié, pour l'impression des tissus pour le gaufrage et autres opérations analogues et procédé pour leur fabrication [*Dejey*], B. F. 285036, 299. — Machine pour imprimer des mesures de longueur sur les étoffes [*Deutsche Patent Messmaschinen*], B. F. 285569, 411. — Production de couleurs d'impression caractérisées par l'emploi des phénols ou des amines aromatiques comme dissolvants [*Ch. Gassmann et Monet*], D. P.

Digitized by Google

99756, 34. — Impression de dessins colorés, partiellement effacés, sur fond couleur, noir ou foncé [*Silver Spring bleaching et Dyeing Comp.*], D. P. 103042, 206. — Perf. à la méthode et aux appar. pour colorer ou imprimer les filés pour tapis [*Horack*], E. P. 116019⁹⁷, 66. — Perf. pour orner les tissus par impression [*J.-F. Hill et Cᵒ et S. Wrigley*], E. P. 25948⁹⁷, 148. — Proc. pour produire sur la fibre, préparée ou non avec des phénols, les combinaisons de tannin, d'antimoine ou de chrome, des mat. col. contenant le groupe des quinones-imines en partant de leurs composants par la voie de l'impression [*Meister*], E. P. 6056⁹⁸, 148. — Production d'effets variés par impression sur les tissus textiles [*F.-H. Schnaeider*], E. P. 19645⁹⁸, 148. — Proc. pour imprimer les tissus imperméables [*Gottliffe*], E. P. 11951⁹⁸, 397. — Machine perfectionnée pour imprimer et orner les tissus, etc. [*Soc. Marinier fils et Navoit*], E. P. 12909⁹⁸, 66. — Perf. à l'impression des tissus avec dessins en relief [*Schwabe et Cie, Gilberten*], E. P. 20576⁹⁸, 264.

Iodoforme. Prép. de l'iodoforme au moyen d'ozone [*Otto*], E. P. 16122⁹⁹, 208.

Ionone. Prép. du β-ionone et dérivés de l'ionone et du pseudo-ionone [*Tiemann*], E. P. 9165⁹⁹, 209. — Prép. de l'ionone au moyen du citral et de l'acétone en utilisant le cyclo-citral comme produit intermédiaire [*A. Strebel*], B. F. 282757, 152; E. P. 23254, 448.

Isatine. Production d'isatine, de sels d'acides isatiniques, de leurs homologues et de colorants rouges indigotiques [*Badische*], B. F. 283100, 183.

Jasmin. Prép. de parfums à odeur de jasmin [*Verley*], E. P. 4779⁹⁹, 208.

Khaki (Nuances dites). Perf. apportés à la teinture en certaines couleurs dites nuances « khaki » des matières textiles végétales à l'état de fibres, de fils et de tissus [*Gartside et Cie*], B. F. 284721, 218. — Teinture en nuances dites khaki sur fibres textiles végétales [*Reid, Thorp*], E. P. 3604⁹⁸, 264.

Lactique (Ac.). Fabric. industrielle de l'ac. lactique par certaines mucédinées au moyen de matières amylacées et sucrées [*Manuf. prod. chim. du Nord et Boulanger*], B. F. 285418, 264.

Lactoforme. Nouv. produit dénommé lactoforme et son proc. de fabric. [*Krische et Spitteler*], B. F. 272604, 182.

Laine. Proc. permettant de donner aux fils et tissus de laine l'aspect et le toucher de la soie [*Graisset*], B. F. 67. — Traitement des liquides de lavage de la laine et autres fibres animales pour récupérer la graisse et la potasse [*Smith et Sons Lᵈ et W. Leach*], E. P. 15131⁹⁸, 398. — Proc. et appar. pour traiter la laine et autres matières fibreuses par les dissolvants volatils [*Maertens*], E. P. 18217⁹⁸, 264. — Proc. d'adoucissage des laines chlorées, bromées ou iodées, irrétrécissables [*Florin et Layache*], B. F. 284040⁹⁸, 218.

Laineuses. Perf. dans les laineuses [*Soc. Oberlausitzer. Webstuhl. Fabrik*], B. F. 280326, 70.

Lavage. App. pour le lavage de tissus imprimés [*E. Remy*], E. P. 23359⁹⁸, 293.

Lin. Machines à broyer et à dérancer le lin et autres fibres végétales [*F. Vallet-Rogez*], E. P. 10125⁹⁸, 397. — Perf. aux machines à sérancer le lin [*Starrock. Mc. Ribbin*], E. P. 3202⁹⁹, 213.

Linoléum. Fabric. d'un produit imitant le linoléum, à l'aide du cuir grillé [*Rheingauer Dünger et Farbwerkel*], D. P. 97932, 32. — Perf. à la prép. de linoléum incrusté [*C. H. Scott*], E. P. 979 et 980⁹⁸, 148. — Machines pour l'impression du linoléum, etc. [*C. H. Scott*], E. P. 1214⁹⁸, 148.

Malachite (vert). (Voy. *Triphénylméthane.*)

Mangler (Machines à). Perf. aux machines à exprimer et à mangler pour régler la pression à laquelle on soumet les articles passant entre deux rouleaux [*J. M. Sellers*], E. P. 21794⁹⁷, 66. — Perf. aux machines à mangler hydrauliques pour finir les tissus [*H. Cameron et J. Mac Larren Molloch*], E. P. 30052⁹⁷, 150. — Perf. aux machines à exprimer et à mangler [*Entwisle et Kenyon Ld. R. W. et W. Kenyon, J. L. Sharrak*], E. P. 336 et 338⁹⁸, 152. — Perf. aux machines à exprimer et à mangler [*Entwisle et Kenyon Ld. et R. W. Kenyon*], E. P. 417 et 2207⁹⁸, 66.

Mercerisage. Nouv. proc. et app. pour merceriser le coton à l'état d'écheveaux [*Kleinewefers Shone*], B. F. 265164, 67. — Procédé pour merceriser des écheveaux de fil de coton [*Jentsch*], B. F. 274783, 30. — Proc. pour augmenter le brillant des fils, fils retors et tissus mercerisés [*Gassner*], B. F. 276512, 30. — Rame à merceriser avec aspiration à travers le tissu des liquides de mercerisation [*H. David*], B. F. 276528 add., 315. — Perf. aux app. et à la méthode de mercerisage des écheveaux [*H. David*], B. F. 276941, 31. — Machine à merceriser les écheveaux avec aspiration, à travers les fils, des liquides de mercerisation [*H. David*], B. F. 276941 add., 269. — Dispositif nouveau permettant le mercerisage sans tension, à l'effet d'obtenir le brillantage des matières textiles végétales à l'état de tissus [*Sté Saint-Julien*], B. F. 277031⁹⁸, 67. — Proc. pour merceriser les filés et tissus de coton [*Van Westrum*], B. F. 278600, 32. — Perf. aux machines à mordancer, finir ou merceriser les écheveaux défilés [*B. Cohnen*, B. F. 278910, 30; E. P. 12379⁹⁸, 30. — Dispositif pour le mercerisage des fils [*Krissmanech et Auderieth*], B. F. 281375, 100. — Nouv. mode de traitement du coton pour lui donner le brillant de la soie [*Gros et Boucart*], B. F. 283587, 267; add. 404; add. 000. — Proc. pour donner de l'éclat aux fils et tissus de coton [*Rosenfelder*], B. F. 285953, 345. — Description de la machine à merceriser [*Neuhoff*], B. F. 287793, 405. — Proc. de mercerisage des fibres végétales évitant l'emploi d'app. de tension [*Tagliani*], B. F. 287814, 404. — Nouvelle machine à merceriser [*Dolder*], B. F. 287924, 405. — Perf. dans les app. destinés à effectuer l'immersion et l'élargissement des fibres et s'appliquant spécialement au mercerisage des fibres végétales en forme d'écheveaux [*Marshall*], B. F. 287998, 407. — Production de fils et de tissus raides et mercerisés offrant un aspect brillant analogue à celui de la soie [*Heberlein*], B. F. 288839, 404. — Proc. perfectionné par similisation soyeuse des écheveaux de coton [*Dolder*], B. F. 289179, 404. — Proc. de teinture et de mercerisage simultanés [*Bayer*], D. P. 99337, 33. — App. pour le mercerisage des filés d'origine végétale [*Schiefner*], D. P. 102017, 205. — Mercerisage du coton en écheveaux [*Kleinewefers fils*], D. P. 102672, 206. — Perf. aux traitements du coton et autres fibres végétales [*H. A. Lowe*], E. P. 17397⁹⁷, 65. — Perf. à la production d'effets lustrés sur les substances textiles végétales [*David*], E. P. 26247⁹⁷, 65. — Nouv. proc. de mercerisage des fibres végétales [*Bayer*], E. P. 27020⁹⁷, 65. — Perf. aux machines à teindre, merceriser, etc., les filés [*Dean, Knowles et Barker*], E. P. 27435⁹⁷, 149. — Perf. pour donner aux tissus textiles un aspect brillant [*Th. B. Powell*], E. P. 29842⁹⁷, 151. — Perf. à la production de tissus crépés par mercerisage [*Douglas*], E. P. 2915⁹⁸, 263. — Perf. au mercerisage des écheveaux sous tension [*Oldham*], E. P. 1839⁹⁸, 295. — App. perfectionné pour tendre les filés, applicable au mercerisage [*Lowe*], E. P. 2307⁹⁸, 296. — Perf. aux app. à merceriser les tissus cellulosiques sous tension [*Hamilton*], E. P. 4067⁹⁸, 296. — Proc. pour augmenter le lustre des fils filés et tissus de fibres végétales mercerisés sous tension [*Gassner*], E. P. 7687⁹⁸, 263. — Mercerisage des fils et filés de fibres végétales [*Schiefner*], E. P. 7688⁹⁸, 263. — Machine pour communiquer un lustre aux fils et filés textiles [*Rider*], E. P. 10275⁹⁸, 295. — Traitement des fils, filés, tissus de fibres végétales et animales pour leur communiquer de la raideur et un lustre soyeux [*Heberlein*], E. P. 27529⁹⁸, 263. (Voy. *Brillantage.*)

Métaux légers. Proc. de prép. de métaux légers (K, Na) par l'action du carbure de Ca sur les bases [*Wolfram*], E. P. 18604⁹⁸, 396.

Méthylène (Bleu). (Voy. *Triphénylméthane.*)

Moirage. Machine à moirer [*O. Pastor et Cie*], D. P. 98890, 33.

Mordançage du coton et d'autres fibres végétales au moyen du bisulfite de chrome [*Badische*], B. F. 184; E. P. 21833⁹⁸, 450. — Proc. de mordançage des fibres animales à

Digitized by Google

l'aide des saumures-déchets sulfitiques, résultant de la prép. de la cellulose ou à l'aide du composé organique soufré qui y est contenu [*H. Seidel, Vienne*], D. P. 99682, 35. — Proc. pour mordancer les fibres avec un composé de chrome [*Oakès*], E. P. 8108 98, 150. — Perf. aux machines à mordancer, finir ou merceriser les écheveaux de filés [*B. Cohnen*], B. F. 278910, 30. — Perf. aux mordanceuses ou machines à teindre [*Colmen*], B. F. 284094, 215.

Muscs. Production de muscs artificiels renfermant le groupe azimide [*Fab. Thann et Mulhouse*], E. P. 28467 97, 64.

Naphtalène. Production des ac. naphtalène sulfoniques chlorés [*Rudolph*], B. F. 281178, 93. — Nouv. colorants bleus, verts et noirs, de la série naphtalénique [*Badische*], B. F. 283476, 183. — Production d'ac. sulfoniques chlorés [*Rudolph*], E. P. 19088 98, 395.

Naphtazarine. Prép. de combinaisons solubles des colorants obtenus par condensation de la naphtazarine avec des amines aromatiques [*Badische*], D. P. 101152, 143. — Prép. de colorants par condensation de la naphtazarine avec les amines aromatiques [*Badische*], D. P. 101525, 143. — Prép. de leucocombinaisons de la série de la naphtazarine [*Badische*], D. P. 101371, 142. — Nouvelles mat. col. à mordants du groupe de la naphtazarine [*Badische*], E. P. 10597 98, 211.

Naphtazonium. Prép. d'un colorant basique rouge (naphtazonium) [*Nœtzel*], D. P. 99545, 470.

Naphtolalphyléthers sulfoniques. Prépar. de dérivés des naphtolalphyléthers sulfoniques [*Badische*], B. F. 287850, 403.

Naphtolsulfonique. Prép. d'ac. acétylaminonaphtolsulfonique et mat. col. dérivées [*Levinstein et Herz*], E. P. 12118 98, 148. — Prép. d'ac. aldéhydonaphtolsulfoniques et carboxyliques et nouvelles mat. col. bleues et vertes dérivées [*Geigy*], E. P. 19498 97, 37.

Nitrocellulose. Produits de nitrocellulose inflammables [*Béthisy*], E. P. 11927 98, 396. — Perf. à la dissolution de nitrocellulose et à son emploi pour donner un lustre soyeux aux matières textiles comme les filés de coton [*Heberlein*], E. P. 17302 98, 213. — Traitement de la nitrocellulose par des solutions métalliques pour augmenter sa stabilité [*Luck et Cross*], E. P. 18868 98, 395.

Noir d'aniline. Procédé de teinture en noir d'aniline en présence d'alcool [*C. Marot et A. Bonnet*], D. P. 102232, 205. — Emploi des alcools dans les mordants de noir d'oxydation pour protéger les fibres textiles [*C. Marot et A. Bonnet*], E. P. 26538 97, 65. — Perf. à la production de réserves en blanc ou en couleurs sur noir d'aniline [*Bentz*], E. P. 20213 97, 66.

Oxazines. Nouvelles mat. col. bleues basiques et mat. premières nécessaires à leur fabrication [*Leonhardt*], B. F. 211035, 96. — Production de colorants basiques bleus [*Leonhardt*], E. P. 28604 97, 36.

Oxalates. Prép. d'oxalates par l'action de carbonates sur les formiates [*M. Goldschmidt*], E. P. 26172 97, 146.

Ozone. Appar. pour la production de l'ozone par l'action des décharges électriques sur l'oxygène ou l'air dilatés [*Lacroix*], E. P. 3172 98, 207. — Perf. à la production de l'ozone [*Bohn*], E. P. 14450 98, 396. — Perf. à la production de l'ozone [*Otto*], E. P. 17260 98, 396.

Papier. Fabric. de papiers peints, etc., solides au lavage, et de peintures inaltérables [*W. Jacoby*], D. P. 99222, 32. — Fabric. de papiers peints imitant les gobelins [*Courbel*], D. P. 102231, 205. — Proc. et appar. pour coller le papier [*Langley, Whittingham, Harris*], B. P. 704, 705, 706 98, 152. — Proc. et appar. pour maintenir le papier humide pendant la fabrication [*J. Hargreaves et Duxbury*], E. P. 1749 98, 66. — Perf. pour faire le papier [*Johnston, Blaine, Marshall*], E. P. 4430 98, 213. — Machine pour rendre le papier uniformément humide [*Johnson, Milbrath, Holtz, Manegold*], E. P. 4612 98, 213. — Perf. à la fabric. du papier [*Kimmins*], E. P. 8235 98, 397. — Perf. aux appar. à recouvrir ou humecter de liquides le papier et autres substances [*Beemann*], E. P. 11682 98, 66. — Prép. de papiers présentant des dessins imprimés ou en relief sur un fond irisé [*Soc. A. Roudillon et C°*], E. P. 12584 98, 151. — Impressions sur papier imitant la surface d'un tissu [*A. B. Sherwood*], E. P. 18134 98, 66. — Perf. à la fabric. du papier [*Hall*], E. P. 19324 98, 397. — Appar. pour recouvrir le papier, les tissus, etc., d'une couche de liquide ou de pâte fluide, E. P. 23400 98, 213. — Méthode perfectionnée pour produire des effets irisés sur le papier et autres substances [*S. H. et J. C. Musgrave*], E. P. 24506 97, 151. — Manufacture perfectionnée de papier irisé [*Piette*], E. P. 25620 98, 264. — Perf. aux machines pour raffiner la pâte à papier [*Dillon et King*], E. P. 5521 99, 397. — Perf. aux machines à calandrer le papier, etc. [*Dillon, King*], E. P. 7581 99, 398.

Peaux. Proc. pour tanner et colorer les peaux au moyen d'un courant électrique [*Burton*], E. P. 14220 99, 398.

Peroxyde. Fabric. d'un agent blanchissant stable formé d'un mélange de silicate alcalin [*Frentz*], D. P. 104494, 447.

Phénazine. Prép. d'une phénazine rouge solide aux alcalis [*Nœtzel*], D. P. 101487, 143.

Phénoliques. Fabric. d'éthers phénoliques basiques [*Cie Par.*], B. F. 282879, 152. — Composés phénoliques inodores et insipides [*Brissonnot*], E. P. 5650 99, 396.

Phénylène diamine. Production de dinitrochlorbenzène symétrique et nouvelle chlor.-*m.*-phénylène diamine qui en dérive [*Act. Gesell.*], B. F. 286888, 298.

Phénylacétique. Production d'une nouvelle lactone et sa transformation en aldéhyde phénylacétique [*Erdmann*], B. F. 287839, 398.

Phénylglycine. Prép. des éthers neutres de l'ac. phénylglycine 2-carbonique [*Cie Par.*], B. F. 285008, 266.

Phloroglucine. Production de phloroglucine et homologues [*Cassella*], E. P. 445 98, 147.

Phtaléines. Fabric. des colorants de la série des phtaléines [*Fabriques Bâloises*], B. F. 280925, 96. — Nouv. colorants bleus [*Durand, Huguenin*], B. F. 287350, 341. — Perf. à la fabric. de mat. col. de la série des phtaléines [*Soc. p. Ind. chim.*], E. P. 18477 98, 36.

Pipérazine. Nouv. dérivés de la pipérazine, de colorants et de leurs dérivés indigotiques [*Badische*], B. F. 283083, 98. — Nouv. dérivés de la pipérazine et colorants indigotiques [*Badische*], E. P. 21157 98, 397. — Fabric. de quinate de pipérazine [*Jaffé et Darmstaedter*] E. P. 11420 98, 395.

Pipéridine. Fabric. de la pipéridine [*Merck*], B. F. 282087, 93. — Proc. de préparation et de dihydroquinoléine [*Pop*], E. P. 21471 98, 448.

Pliage (Machine à plier universelle) [*Dunty*] B. F. 287903, 450.

Plissés. Nouv. genre de plissés dits « plissés vapeur » [*Sté Lyonnaise de teinture*], B. F. 279307, 156.

Protéiques. Prép. de composés solubles par l'action de l'aldéhyde formique sur les composés protéiques (gélatines) sous pression à 120-150° C. [*Classen*], E. P. 25942 97, 64.

Pyridine. Proc. de nettoyage de la laine au moyen des pyridines et des phénols [*Bunzel*], E. P. 5717 98, 213.

Quinine. Production d'éthers carboniques de la quinine et autres alcaloïdes [*Chininfabriken Zimmer et C°*], E. P. 16564 98, 395.

Quinone-oximes. Production des colorants quinone-oximes sur la fibre [*Kalle*], D. P. 99486, 33.

Quinizarine. Prép. d'un ac. sulfonique du vert de quinizarine [*Bayer*], D. P. 101919, 204.

Rame à déraillage [*Dehaitre*], B. F. 288733, 412. — Rame sans fin à tambour [*Bertrand et Latruffe*], B. F. 286426, 347.

Ramie. Perf. au trait. de la ramie et autres plantes fibreuses, appar. employés [*Mac Donald et Boyle*], E. P. 14868 97, 38. — Perf. relatifs à la prép. de la ramie [*J. Longmore*], E. P. 704, 705, 706 98, 152. — Perf. aux méthodes et aux appar. à traiter la ramie chinagrass, etc., aussi applicables pour sécher les grains et autres produits [*Smith et Tyacke*], E. P. 7690 98, 397.

Rosaniline (Voy. *Triphénylméthane*).

Rouge de paranitraniline. Proc. pour rendre solide à la lumière le rouge de paranitraniline et analogues ap-

Digitized by Google

pliqués sur les fibres végétales ou sur la soie [*Horace Kœchlin*], B. P. 155879⁹⁷, 66.

Rouissage manufacturier et dégommage de toutes fibres textiles végétales [*Bouret, Long et Verbière*], B. F. 280407, 67.

Rotin. Proc. de teinture et de blanchiment du rotin [*Meyer*], B. F. 283098, 184.

Saccharine. Prép. de colorants dérivés de la saccharine et de la résorcine ou de *m.*-aminophénols alcoylés et de la saccharine [*Monnet*], D. P. 100780, 64. — Perf. à la man. de la saccharine [*Hauff*], E. P. 3680⁹⁹, 208.

Safranines. Proc. de production de safranines [*Act. Gesel.*], B. F. 279591, 96. — Prép. de mat. col. dérivées des safranines [*Actien Gesellschaft*], E. P. 24410⁹⁷, 36. (Voy. aussi *Azoïques* pour les aposafranines.)

Salicylates. Production de salicylates de lanthane et de didyme [*Chininfabriken Zimmer et C°*], E. P. 13459⁹⁸, 395.

Séchage. Machine à sécher, secouer, brillanter et étirer les matières filamenteuses mises en écheveaux [*Corron*], B. F. 276922, 185. — Proc. et machine pour sécher le fil en écheveaux [*Monforts*], B. F. 281016, 70. — Proc. et machine pour sécher les tissus et le papier [*Fairbanks*], B. F. 282404, 154. — Machine à étendre et sécher les tissus [*Seigne*], B. F. 283350, 216. — Pince pour machines à sécher, à ramer, etc. [*W. Mather*], D. P. 99241, 146. — Rouleaux chauffés par un courant électrique pour sécher les tissus, le papier, etc. [*Snov*], E. P. 15300⁹⁸, 150. — Appar. pour sécher la laine et autres substances fibreuses au moyen d'un courant d'air chaud [*Stevens et Sons*], E. P. 16720⁹⁸, 66.

Soie. Décreusage de la soie grège dans les tissus soie et coton avec mercerisage du coton [*Badische*], B. F. 286961, 341. — Perf. pour imiter la soie [*Ungnad*], E. P. 11419⁹⁸, 398.

— (**artificielle**). Fabric. d'une soie artificielle [*Vollereck*], B. F. 275365, 100. — Perf. apporté à la fabric. de la soie artificielle et appar. réalisant ledit perf. [*Barbelenet*], B. F. 281715, 100. — Proc. perfectionné pour la prép. de soie artificielle à l'aide de solutions cuproammoniques de cellulose [*Pauly*], E. P. 28631⁹⁷, 150.

Stilbène (**Couleurs du**). Proc. de prép. sur la fibre de colorants genre « Mikado » allant du jaune au brun [*A. Liebmann*], D. P. 98910, 35. — Production de mat. col. et de produits intermédiaires [*Green, Meyenberg, Clayton, Aniline C°*], E. P. 3393⁹⁹, 212.

Soufrés (**Colorants**). Production de colorants noirs directs pour coton [*Man. Lyon.*], B. F. 271909 add., 98. — Prép. de thiodérivés aromatiques teignant directement le coton [*Vidal*], B. F. 282065, 98. — Prép. de nouv. dérivés du benzène, du toluène et du naphtalène propres à la fabric. de mat. col. [*Vidal*], B. F. 282064, 98. — Prép. de colorants tirant sur le coton [*Bayer*], B. F. 283188, 184. — Fabric. de mat. col. bleu à noir, contenant du soufre [*Cie Par.*], B. F. 283414, 184. — Fabric. de mat. col. bleu à noir contenant du soufre [*Cie Par.*], B. F. 283414, add. 401. — Production d'un colorant noir direct pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 283559, 184. — Production d'un colorant noir direct pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 283559 add., 298. — Production d'un thiodérivé du toluène teignant directement le coton [*Vidal*], B. F. 283570, 184. — Proc. de production d'un colorant noir direct pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 284170, 214. — Proc. pour la transformation des indophénols en dérivés soufrés teignant le coton non mordancé en bleu noir et noir [*Soc. ind. chim.*], B. F. 284387, 214. — Prép. de nouvelles mat. col. substantives noires [*Poirrier*], B. F. 286003, 298. — Proc. pour la transformation de certains colorants contenant du soufre en nouv. colorants sur la fibre [*Man. Lyon.*], B. F. 286287, 341. — Proc. de prép. de mat. col. contenant du soufre et teignant le coton sans mordant [*Clayton*], B. F. 286465, 401. — Prép. de mat. col. contenant du soufre [*Geigy*], B. F. 286571, 298. — Colorants directs pour fibres végétales [*Muller*], B. F. 287342, 340. — Production d'un colorant noir brun direct pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 287514, 340. — Prép. de colorants substantifs sulfurés noirs [*Soc. mat. col. St-Denis*], B. F. 287518, 340. — Production de colorants bleus directs pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 287678, 340. — Prép. de colorants tirant sur le coton [*Bayer*], B. F. 287682, 401. — Production d'un colorant brun direct pour coton [*Act. Gesell.*], B. F. 287722, 340. — Fabric. d'une mat. color. bleue au noir pour coton [*Cie Par.*], B. F. 288135, 401. — Prép. de colorants teignant directement le coton en noir intense [*Vidal*], B. F. 288475, 401. — Prép. de nouv. colorants noirs directement oxydables [*Vidal*], B. F. 288476, 401. — Prép. d'un colorant noir direct pour les fibres végétales [*Vidal*], B. F. 288477, 401. — Nouv. proc. d'application des colorants sulfurés [*Poirrier*], B. F. 288513, 408. — Production de mat. col. pour coton [*Cie Par.*], B. F. 288514, 402. — Production d'une mat. col. brun rouge contenant du soufre et teignant directement le coton [*Cie Par.*], B. F. 288545, 402. — Prép. de colorants tirant sur le coton [*Bayer*], B. F. 288560, 402. — Production de mat. col. teignant le coton non mordancé en noir solide [*Cie Par.*], B. F. 288776, 402. — Prép. d'un colorant bleu teignant directement le coton [*Vidal*], B. F. 289244, 402. — Production d'un colorant noir direct pour coton [*Bayer*], B. F. 289128, 402. — Prép. de colorants soufrés, bruns, gris et noirs pour coton [*Bayer*], D. P. 101541, 143. — Prép. d'un colorant substantif vert [*Lepetit Dollfuss à Milan*], D. P. 101577, 143. — Prép. d'un colorant noir pour coton [*Dahl*], D. P. 101862, 204. — Prép. d'un colorant noir pour coton dérivé de la dinitraniline [*Meister*], D. P. 102530, 204. — Prép. d'une mat. col. noire directe [*Vidal*], E. P. 13797⁹⁷, 211. — Prép. de mat. col. noires pour coton [*Cassella*], E. P. 25234⁹⁷, 37. — Prép. de violets de Lauth substitués asymétriques [*Act. Gesell.*], E. P. 27051⁹⁷, 36. — Prép. d'une mat. col. noire directe [*Vidal*], E. P. 5915⁹⁸, 5916⁹⁸, 211. — Production de mat. col. teignant le coton sans mordant [*Badische*], E. P. 9338⁹⁸, 211. — Perf. à la teinture de nuances bleu foncé [*Cassella*], E. P. 12635⁹⁸, 263. — Production d'un colorant noir teignant le coton sans mordant [*Dahl*], E. P. 13167⁹⁸, 211. (Voy. aussi *Thiazines.*)

Polysulfates. Prép. de polysulfates et leur emploi [*Uebel et Chemische Fabrik Rhenania*], E. P. 27240⁹⁸, 207.

Sulfurique. Production de l'éther diméthylique de l'ac. sulfurique [*Act. Gesell.*], B. F. 287572, 339. — Appar. pour la concentration de l'ac. sulfurique [*S. Dreyfus et Clayton Aniline C°*], E. P. 11544⁹⁸, 207. — Perf. à la prép. de l'ac. sulfurique fumant [*Meister*], E. P. 14728⁹⁸, 261. — Perf. à la prép. de l'ac. sulfurique anhydre et aux appar. employés [*Badische*], E. P. 15948, 15949, 15950⁹⁸, 396. — Perf. aux appar. à concentrer l'ac. sulfuriqueet autres liquides par évaporation [*Gutmann*], E. P. 16220⁹⁸, 207. — Perf. à la fabric. de l'acide sulfurique [*Sébillot*], E. P. 21616⁹⁸, 206.

Tannage. Proc. perfectionné de tannage au moyen de l'électricité et appar. employé [*Andersen, Westengaard, Zerener*], E. P. 4764⁹⁸, 213.

Matières tannantes. Manufacture d'extraits de matières tannantes [*Lepetit, Dollfus, Gansser*], E. P. 2603⁹⁸, 213.

Tartrique (**Diphényl**). Prép. de l'éther diphényl-tartrique [*Kreis*], B. F. 280639, 93.

— (**Dihydroxy**). Production d'ac. dihydroxytartrique [*Fenton et Sladen*], E. P. 27032⁹⁷, 64.

Teinture (**Machines**). Nouv. bac de teinture [*Vandenbroucke frères*], B. F. 282691, 154. — Perf. apportés aux méthodes de teinture et de rétrécissements électriques et aux appar. destinés à la mise en pratique de ces méthodes [*Burton*], B. F. 283499, 185. — Perf. aux appar. à teindre, sécher, blanchir et traiter d'autres matières analogues des fils en bobines, etc. [*A. Marr*], B. F. 283705, 214. — Pince pour machines à teindre et à sécher les tissus [*Blanck*], B. F. 284024⁹⁸, 214. — Système de perf. de projecteur-disperseur des liquides utilisés dans la teinture, l'apprêt, l'impression et le blanchiment [*Duverger*], B. F. 285133, 298. — Machines à teindre les laines [*Destonp*], B. F. 285877, 342. — Perf. dans les machines à teindre les écheveaux [*Crowther*], B. F. 286526, 409. — Perf. relatifs à la mise en couleur des articles textiles et aux appar. servant à les réaliser

Digitized by Google

[*Fries*]. B. F. 286601, 343. — Perf. dans la teinture, le blanchissage ou les autres traitements des bobines de filés par des liquides et appar. pour faire ces opérations [*Major et Wood*], B. F. 286327, 344. — Cuve de teinture renfermant un compartiment spécial pour la dissolution des colorants [*F. W. Bündgens*], D. P. 97256, 33. — Fournisseur automatique pour les machines de teinture et d'apprêt [*A. Schmidt*], D. P. 98804, 144. — Perf. aux appar. à teindre, dégraisser et blanchir les filés en bobines ou sous une autre forme compacte [*Marr*], E. P. 8078^{98}, 292. — Perf. à la teinture des filés, fils sur les machines à préparer, filer, etc. [*Silberstein, Böhme, Margulus*], E. P. 600^{98}, 292. — Perf. à la teinture électrique [*Burton*], E. P. 23827^{96}, 398. — Perf. aux machines à teindre, dégraisser et blanchir les écheveaux [*W. H. Thorpe*], E. P. 25564^{97}, 66. — Perf. aux machines à teindre et blanchir les écheveaux de filés [*W. H. Thorpe*], E. P. 29317^{97}, 148.

Teinture (Procédés). Proc. de teinture en pièces par la projection des produits employés dans la teinture [*Corron*], B. F. 26462, 68. — Proc. de teinture en pièces par la projection des produits employés dans l'industrie de la teinture [*Corron*], B. F. 279462 add., 154. — Système de teinture des matières textiles à un état quelconque de préparation [*Soc. anonyme de Roubaix*], B. F. 272925 add., 343. — Prod. de teintes noires sur laine au moyen de colorants secondaires disazoïques dérivés de l'*o.*-aminophénol-*p.*-sulfo [*Badische*], B. F. 287202, 342. — Nouv. proc. d'application des colorants substantifs sulfurés [*Soc. mat. col.*], B. F. 287461, 342. — Nouv. proc. de teinture des tissus [*Dommer*], B. F. 281659, 98. — Proc. de teinture de la mi-laine, à l'aide des colorants azoïques basiques [*Meister*], D. P. 99755, 34. — Proc. perfectionné de teinture [*H. Laag, C. et M. Rutler*], E. P. 29317^{97}, 148. — Perf. à la teinture [*T. Ingham*], E. P. 27937^{97}, 65. — Nouv. proc. de teinture [*Berlin. Actiengesell.*], E. P. 11436^{98}, 397. — Nouvelle méthode de teinture des tissus mi-laine avec les colorants azoïques sur bain acide [*Meister*], E. P. 10596^{98}, 213. — Production de teintes multicolores arc-en-ciel sur tissus [*Teinturerie de Zurich*], D. P. 102659, 206. — Perf. à teinture du noir Vidal et autres mat. color. du même groupe [*E. Holken*], B. F. 288943, 408; E. P. 8153^{98}, 213. — Teinture des fibres végétales à froid à l'aide de colorants substantifs, en présence d'alcalis caustiques [*Act. Gesell.*], D. P. 104102, 447; B. F. 276282.

Teintureries. Perf. au chauffage et à la ventilation des teintureries, etc. [*Hercelle-Leruste*], E. P. 22207^{98}, 398.

Textiles. Perf. à la production d'effets nuancés sur les textiles et appar. employé [*Cadgène*], E. P. 4613^{98}, 293.

Thiazines. Proc. de prép. de colorants tirant sur le coton [*Bayer*], B. F. 269233, 214. — Production sur la fibre de colorants [*Bayer*], D. P. 103575, 447. — Transformation des acides oxy et sulfooxy-indophénol thiosulfoniques en laques de chrome de colorants thiaziniques [*Sandoz*], D. P. 109574, 447. (Voy. aussi *Soufrés* [*Colorants*].)

Thymus. Prép. de nouv. composés contenant du phosphore (ac. nucléique et nucléothymique), au moyen des glandes thymus et autres produits animaux ou végétaux [*Bayer*], 9966^{98}, 395.

Tissage. Perf. à la fabric. de tissus ornés par le tissage [*A. Morton*], D. P. 303238^{98}, 213.

Tissus. Nouv. proc. pour la production de dessins colorés sur les tissus [*Lelong du Dreneux*], B. F. 284421, 218. — Production de dessins colorés sur tissus [*B. Thies*], D. P. 98235, 32.

— **Ornés).** Production de tissus ornés [*G. Douglas*], E. P. 23268^{97}, 66.

Titane. Méthode pour fixer le tannate de titane sur les fibres végétales [*Kearns et Barnes*], E. P. 8589^{98}, 398.

Toluène (Orthosulfonique). Prép. d'ac. toluène orthosulfonique par oxydation de l'orthothiocrésol au moyen d'ac. nitrique concentré [*Hauff*], E. P. 11077^{98}, 207.

— **(Sulfochlorure).** Proc. de production d'orthosulfochlorure de toluène par l'action du chlore sur les sels de l'ac. toluène ortho-sulfonique en présence de phosphore et d'un dissolvant pour ce dernier [*Hauff*], E. P. 11078^{98}, 147.

Triphénylméthane. Proc. de fabric. de l'acétyl-leucobleu méthylène et éthylène [*Meister Lucius*], B. F. 282578, 153. — Production des leucobases du triphénylméthane et leur transformation en mat. col. [*Act. Gesell.*], B. F. 288308, 400. — Prép. de colorants ac. [*Bayer*], B. F. 288561, 400. — Prép. de colorants basiques bleus dérivés du triphénylméthane [*Meister*], D. P. 100556, 64. — Prép. de colorants de la série du vert malachite [*Bayer*], D. P. 101426, 143. — Prép. de mat. col. du triphénylméthane solides aux alcalis [*A.-G. Green, R.-J. Lévy*], E. P. 23260^{97}, 211. — Prép. de l'acétyl-leucobleu méthylène et éthylène [*Meister*], E. P. 13724^{98}, 262. — Fabric. de mat. col. de la série de la rosaniline substituées en ortho [*Geigy*], E. P. 27372^{98}, 263. — Prép. de mat. col. bleu à bleu vert dérivées du triphénylméthane-*o.*-sulfoné [*Poirrier*], E. P. 29631^{97}, 65. — Prép. de mat. col. vertes et vert bleu solides aux alcalis de la série du triphénylméthane [*Poirrier*], E. P. 29691^{97}, 147. — Prép. de mat. col. vertes pour teindre la laine [*Hugo Weil*], E. P. 2503^{98}, 211. — Prép. de mat. color. [*Vidal, Dyes Ld*], E. D. 24177, 24183^{98}, 448.

Urique. Fabric. des composés formaldéhydés de l'ac. urique et de leurs dérivés alcoylés [*Bœhringer*], B. F. 281728, 152. — Prép. d'ac. urique alcoylés par réduction des ac. oxyméthylène uriques [*Bœhringer et Söhne*], E. P. 1678^{99}, 395. — Manufacture d'ac. oxyméthylènuriques par l'action de l'aldéhyde formique sur l'ac. urique ou les ac. uriques alcoylés [*Bœhringer*], E. P. 20447^{98}, 203. — Prép. d'ac. hydroxyméthylénuriques alcoylés [*Bœhringer*], E. P. 33000^{98} 262.

Vaporisage. Appar. à vaporiser [*Esser et Scheider à Reichenberg*], D. P. 99354, 146. — Perf. des machines à vaporiser et à presser les tissus [*Sykes, Heppenstall*], E. P. 1929^{98}, 213.

Viscose. Perf. à la prép. d'une substance textile au moyen de viscose [*C. H. Stearn*], E. P. 1020^{98}, 150.

Xanthines. Prép. d'oxypurines (xanthines et hypoxanthines) au moyen de trichloropurine [*Bœhringer et Söhne*], E. P. 23227^{97}, 35. — Prép. de paraxanthine et produits intermédiaires [*Bœhringer et Söhne*], E. P. 26261^{97}, 208.

ERRATA

Pages.								
67, 2e	col.	20e	lig.,	au lieu de:	Roussage,	lire :	Rouissage.
69, —	—	39e	—	—	286454	—	280454.
130, —	—	7e	—	—	bast	—	libérienne.
131, —	—	47e	—	—	en verre	—	à fermeture partielle.
—	—	57e	—	—	sulfate	—	sulfite.
134, 1re	col.	32e	lig.,	au lieu de:	$C^{19}H^{19}Cl^{14}O^{9}$	lire :	$C^{19}H^{18}Cl^{14}O^{9}$.
297, 2e	—	21e	—	—	10 mai	—	10 mars.
300, 1re	—	25e	—	—	Taylor	—	Taylor Weber.
339, 2e	—	46e	—	—	286813	—	286813 add.
340, —	—	24e	—	—	mai	—	mars.

Corbeil. Imprimerie Ed. Crété.

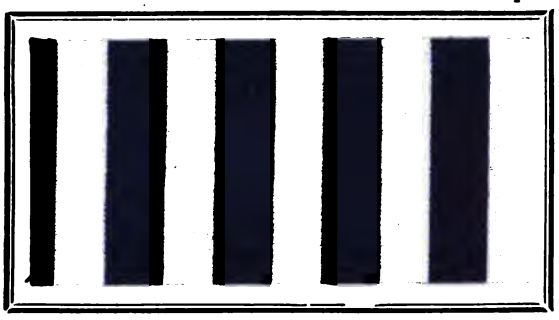
Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 36 Tome III. 1er Décembre 1899.

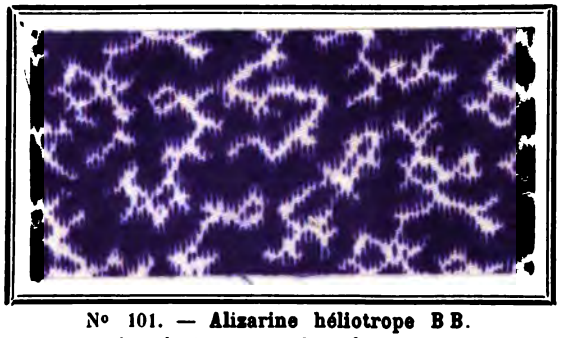
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° XIV.

Alizarine héliotrope BB. et R. en pâte (*Bayer*).



N° 99. — **Alizarine héliotrope BB.** imprimée sur mordant de chrome.

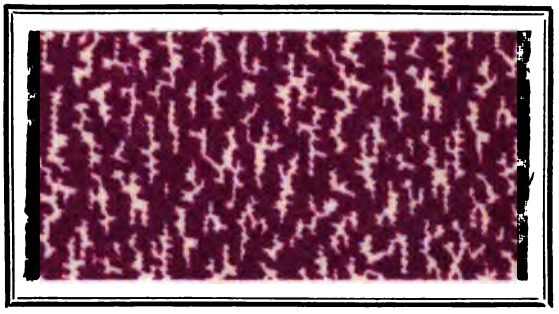
N° 100. — **Alizarine héliotrope R.** foulardée sur mordant de chrome.



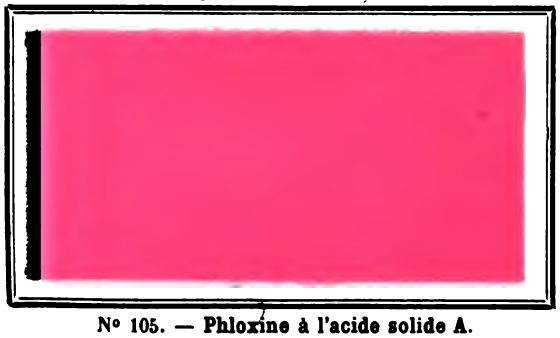
N° 101. — **Alizarine héliotrope BB.** imprimée sur mordant d'alumine.

N° 102. — **Alizarine héliotrope R.** foulardée sur mordant d'alumine.

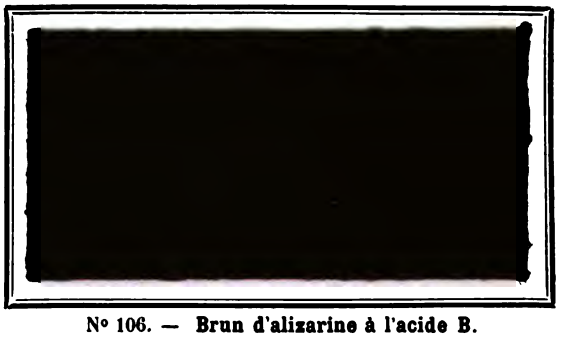
N° 103. — **Alizarine héliotrope BB.** imprimée sur mi-soie



N° 104. — **Alizarine héliotrope R.** imprimée sur laine.



N° 105. — **Phloxine à l'acide solide A.**



N° 106. — **Brun d'alizarine à l'acide B.**

(*Meister, Lucius et Bruning.*)

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google